

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel CLERC

2

PREMIÈRE THÈSE

Décomposition thermique du biphenyle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. BAUER

Président

MAGAT

DUBOIS J.

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel CLERC

PREMIÈRE THÈSE

Décomposition thermique du biphenyle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. BAUER

Président

MAGAT

DUBOIS J.

} Examineurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	LEDERER	T Chimie biologique
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
PERES	T Mécanique des fluides et applications	BELLAI	T Géologie (S.P.C.N.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	COTTE	T Physique électricité
PREVOST	T Chimie organique	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
CHAUDRON	T Chimie appliquée	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
WYART	T Minéralogie et Cristal.	MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
TEISSIER	T Zoologie	OLMER	T Energétique générale
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et Relativité	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
MONNIER	T Physiologie Générale	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
PIVETEAU	T Paléontologie	BROSSEL	T Physique atomique
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	BUSER	Physiologie comparée
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CAMUS	Physiologie Vég. BMPV
LAFFITTE	T Chimie générale	CASTANG	T Physique (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CURIEN	T Minérale, et Cristallog.
COULOMB	T Physique du Globe	MOYSE	T Physiologie Vég. (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	NOIROT	Evolution des Etres Org.
CHRETEN	T Chimie minérale	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
DRACH	T Zoologie	POSSOMES	T Zoologie
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	PULLMANN	T Chimie théorique
EPHROSSI	T Génétique	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio- activité
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	VILLE	T Economie
LUCAS R.	T Recherches Physiques	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	DOE	T Chimie (Orsay)
ARNULF	T Optique appliquée.	FREYMAN	T Recherches Physiques
MORAND	T Physique Enseignement	GUINOCHE	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
DANJON	T Astronomie	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
PETIT	T Biologie maritime	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	CHAPPELLE	T Physique (Orsay)
CALLIEN	T Embryologie	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
EICHORN	T Botanique	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	GERMAIN	T Mécan. théor. des Fluides
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	LUCAS G.	T Géologie
THELLER	T Physique du Globe	ALLARD	T Chimie Physique
LHERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BRICART	T Météorologie et phys. de l'atmosphère.
PONCIN	T Mécanique Générale	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiologie
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres	FRIEDEL	Physique des Solides (Ors)
QUELET	T Chimie Organique	M. JULIA	Etudes des Moléculaires naturelles complexes
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	LENDER	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	SHAGAT	Physico-chimie des radio- éléments
CUVILLIER	T Micropaléontologie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
JUNG	T Pétrographie	MONOD	T Chimie du métabolisme
TRILLAT	T Microscopie et diffrac- tion électronique	BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	DE POSSEL	T Analyse numérique
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
VASSY	T Physique de l'atmosphère	HAUSSINSKY	T Radiochimie
DESTOUCHES	T Théories Physiques	LEMEE	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale	GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)	JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay)
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	MATTEU	T Physique S.P.C.N.
MAY	T Zoologie (Orsay)	MICHEL L.	Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	BERGERARD	Zoologie (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	BERTEIN	Electronique (Orsay)
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	BOUSSIERES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	Mme COUTURE	Thermodynamique et Méc. Physique
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	ELLENBERGER	Géologie appl. s/le terr.
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral	FRANC	Biol. Animale (P.C.B.)
CHOARD	T Physiologie Végétale	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	STOLKOWSKI	Physiologie générale
BRELOT	T Calcul diff. et intégral	ACHER	Chimie Biol. (Orsay)
NORMANT	T Synthèse organique générale	BAUDIN	Biologie animale P.C.B.
BENARD	T Chimie Minérale	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
DUGUE	T Statistiques Mathématiques	BOURREAU	Botanique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
ULRICH	T Physiologie Végétale	DURAND-DELGA	Géologie
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	PREON	T Chimie organique (Orsay)
KIRRMANN	T Théories Chimiques	HELLER	Physiologie végétale
CHADEFAUD	T Botanique	TORTRAT	Calcul des Probabilités
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.	CALLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
LELONG	T Appl. de l'analyse à la géométrie	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	Mlle FOURCHOY	Biol. Végétale (SPCN)
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	Mlle VEIL	Physiologie Générale
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique	LWOFF	T Microbiologie
CODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	SESTRUNK	T Mécan. Phys. et Expérim.
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	LACOMBE	T Métallur. des métaux Nucl.
ROCH	T Géologie	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
SCHATZMAN	T Astrophysique	CABANNES	T Mécanique générale
TERMIER	T Paléontologie stratig.	LESEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique
RIZET	T Génétique (Orsay)	COMOLET	Mécanique des Fluides
ROUTHIER	T Géologie appliquée	CORABOEUF	Physiologie Animale
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	DELLOUE	Physique de l'exosphère
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
SOUCRAY	T Chimie générale	HOULLON	Biologie Animale P.C.B.
AIGRAIN	T Electrotechnique gén.	JULLIEN J.	Chimie P.C.B.
BRUSSET	T Chimie systématique	MAIGRANGE	Tech. Math. de la Phys.
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	OLIVIER	Antropologie
Mme CHADY	T Chimie biologique	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
Mme HUREL-PY	Biologie Végétale (PCB)	BLANC-LAPIERRE	Physique ENS. (Orsay)
PIAUX	Chimie (M.P.C.)		
BRUN	Mécan. théorique des Fluides		

Secrétaire Général R. POULLAIN



A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Ce travail a été effectué de 1959 à 1962 dans les laboratoires du service de Chimie-Physique du C.E.N. de SACLAY sous la Direction de Monsieur le Professeur MAGAT.

Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements pour ses conseils et l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

Je prie Monsieur HERING Chef du Service de Chimie-Physique et son adjoint Monsieur SUTTON de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour l'aide et les facilités de travail qu'ils m'ont accordées.

J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeurs BAUER et DUBOIS qui ont bien voulu accepter de juger de ce travail.

Je remercie également tous mes camarades du laboratoire et le personnel du service pour l'aide qu'ils m'ont apportée.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550221_0018

INTRODUCTION

L'intérêt porté aux polyphényles a été tout d'abord d'ordre technologique, ces substances ayant été choisies comme caloporteurs et modérateurs de réacteurs nucléaires en raison de leur bonne stabilité thermique et radiolytique.

La stabilité de ces produits a été évaluée à l'aide de critères qui n'ont qu'un intérêt technologique, tels que la quantité de "goudrons" formés, le volume total de gaz dégagés, ou la viscosité. Ces évaluations ont un intérêt dans la détermination du taux de décomposition maximum compatible avec une utilisation rentable de ces substances comme fluides caloporteurs.

Nous nous sommes limités à l'étude du biphényle, parce que ce corps est le premier des polyphényles et le mieux connu quant à ses propriétés physiques et chimiques. Nous avons cherché à dégager les éléments nécessaires à une compréhension plus complète des phénomènes, en cherchant à évaluer la quantité et la nature exacte des produits formés, en analysant les "goudrons" et les gaz jusqu'à des taux de décomposition aussi faibles que possible.

Ceci ne nous a pas empêché d'étudier également des taux de décomposition élevés c'est pourquoi nous avons divisé notre travail en deux parties, la première concernant les taux de décomposition⁽¹⁾ de quelques parties pour cent, la seconde s'intéressant à la nature des produits formés dans les fortes décompositions (10 à 50 %), en s'interrogeant dans la mesure du possible, sur le mode de formation de ces produits.

Du point de vue de la cinétique chimique les taux de décomposition que nous considérons comme faibles (1 à 5 %) peuvent paraître excessifs en comparaison de ceux utilisés pour l'étude d'autres substances, mais les difficultés d'analyses proviennent des qualités de ce fluide caloporteur : faible tension de vapeur, point d'ébullition élevé, et faibles possibilités de réactions chimiques, ceci entraînant de notre point de vue des difficultés de distillation et de dosages chimiques.

Nous avons étudié les phénomènes de décomposition à différentes températures, mais le principal de notre travail a porté sur la température de $460^{\circ}\text{C} \pm 2$ qui serait la région présentant un intérêt pour l'utilisation du biphényle comme fluide caloporteur [1], cette température représentant un compromis entre un taux de décomposition tolérable et des exigences thermodynamiques de transfert de chaleur.

La conception du premier réacteur atomique à refroidisseur organique (O. M. R. E.) a conduit à étudier la stabilité des polyphényles, à partir de 1953, aux Etats-Unis et par la suite en Angleterre.

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux études de laboratoire afin de comparer les résultats antérieurs aux nôtres. (Les études portant sur des boucles en pile ou sur l'utilisation du prototype O. M. R. E., ne constituant que des vérifications à l'échelle industrielle des résultats expérimentaux).

DE HALAS [2] a étudié la cinétique de décomposition thermique et radiolytique du biphényle et des triphényles. Il a montré l'existence d'un "seuil" de température à partir duquel la décomposition due à la pyrolyse devient plus importante que la décomposition radiolytique, dans les conditions d'utilisation dans un réacteur atomique. Cette température de transition est de 425°C pour les trois isomères du triphényle, et de 435°C pour le biphényle.

DE HALAS [2] ainsi que BOLT et CAROLL [3] ont déterminé que le biphényle est plus stable au point de vue de la pyrolyse que ne le sont les trois isomères du triphényle.

(1) Exprimés en % de biphényle décomposé.

DE HALAS a trouvé que la vitesse de polymérisation des polyphényles suivait une loi du premier ordre de la forme :

$$\frac{d c}{d t} = - K c$$

c étant la fraction de produit de départ non polymérisée, mesurée par la différence entre la quantité de produit de départ et la quantité de "goudrons" formés, séparés par distillation sous vide.

Ces "goudrons" sont formés de tous les produits de point d'ébullition supérieur à celui du paratriphényle (le paratriphényle est l'isomère ayant le point d'ébullition le plus haut : 370 °C). Le même auteur a déterminé les énergies d'activation de la décomposition des polyphényles par pyrolyse, entre 400 et 460 °C, en mesurant la quantité de goudrons formés :

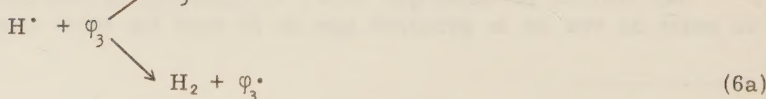
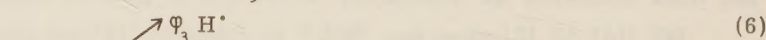
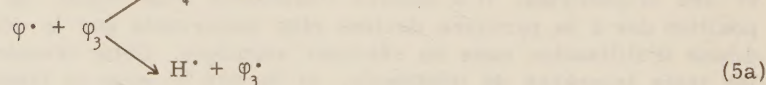
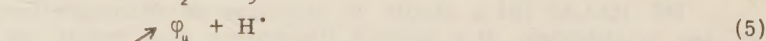
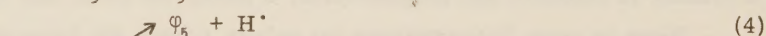
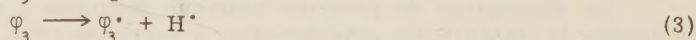
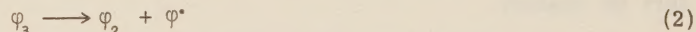
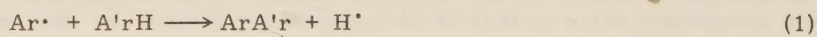
<u>Composé</u>	<u>Energie d'activation</u>
Mono-isopropyle biphényle	56 kcal/mole
Mono-méthyle biphényle	56 kcal/mole
Biphényle	74 kcal/mole
Triphényles	72 kcal/mole

En Angleterre BATES, BURNS, MORRIS, WILKINSON et WILLIAMS [4] ont étudié la pyrolyse du paratriphényle ; le traitement thermique était effectué dans des ampoules de silice, et les durées de chauffage à 460 °C allaient de 1 à 10 jours ; dans ces conditions les taux de décomposition, étaient vraisemblablement trop élevés pour en déduire des mécanismes de décomposition, en raison de l'existence probable de réactions secondaires. D'autre part, à en juger d'après les volumes de leurs ampoules et la quantité de composés introduits, on était en présence de réactions ayant lieu à la fois en phase liquide et en phase vapeur. La phase gazeuse provenant de la décomposition était analysée par chromatographie de vapeur et les produits solides par spectrométrie de masse.

WILKINSON et BATES [5] ont mis en évidence une baisse de la vitesse de formation de l'hydrogène, lors de la pyrolyse du paratriphényle à 460 °C, à partir de 10 jours de chauffage.

Ces auteurs ont trouvé qu'il existait un rapport de 1/10^{ème} entre le rendement en hydrogène moléculaire et le rendement en goudrons ; ils ont expliqué cette différence par une concurrence entre une réaction d'abstraction de l'hydrogène, et une réaction d'addition sur les doubles liaisons. En effet la réaction d'abstraction d'un hydrogène aromatique est plus difficile que dans le cas de l'arrachement d'un hydrogène aliphatique, à cause de la forte valeur de l'énergie de liaison du C-H aromatique (103 kcal/mole).

Voici la série de réactions qu'ils proposent dans le cas du paratriphényle :



La réaction (1) est très importante dans le cas d'hydrocarbures aromatiques, les réactions (6) et (6a) seraient concurrentes, la réaction (6a) donnant de l'hydrogène moléculaire et du polymère, et la réaction (6) donnant du polymère hydrogéné. (6a) existe puisqu'on recueille de l'hydrogène moléculaire, mais elle a une importance inférieure à (6) car le rendement en hydrogène est dix fois inférieur au rendement en polymères.

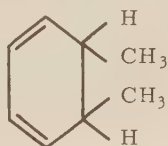
La plupart des auteurs dont nous citons le travail, s'accordent pour penser que la réaction d'abstraction est facilitée dans le cas d'une réaction de décomposition à température élevée et en phase gazeuse.

J. MADISON [6] a étudié la pyrolyse de différents hydrocarbures homologues à l'anthracène, et il a constaté que la formation de produits de condensation plus élevée est favorisée en phase liquide, alors que la formation d'hydrogène l'est en phase vapeur.

La présence de liaisons non saturées sur la molécule de biphenyle permet de penser à la possibilité d'addition des radicaux formés sur les cycles aromatiques.

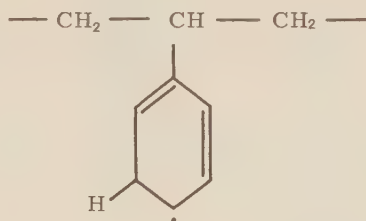
L'affinité des radicaux $H^\bullet$ ou $C^\bullet H_3$ pour les cycles aromatiques a été étudiée par SZWARC [7] et [8] dans le cas de différents hydrocarbures aromatiques. Elle varie en fonction de l'énergie de transition de l'état singulet à l'état triplet. Si l'on attribue la valeur 1 à l'affinité du benzène pour les radicaux méthyle, elle devient égale à 5 pour le biphenyle, à 22 pour le naphthalène et à 820 pour l'anthracène.

Dans cette série d'expériences SZWARC a obtenu le diméthyle - 1,2 cyclohexadiène



provenant de la capture de CH_3 par le toluène.

Toujours dans le même ordre d'idées PRAVEDNIKOV et MEDVEDEV [9] ont étudié l'action protectrice des noyaux phényles dans la radiolyse du polystyrène, et on constate la capture de l'hydrogène radicalaire produit par radiolyse, en donnant des radicaux tels que :



Dans le cas de la radiolyse du benzène, du biphenyle et des triphényles par des électrons de 1,6 MeV, CHKEIDZE, MOHN et BUBEN [10], en se basant sur les $G(H_2)$ et $G(\text{polymères})$ publiés par MANION et BURTON [11] et sur le G radicalaire déduit de leurs mesures de résonance paramagnétique ont été amenés à soupçonner l'existence de radicaux du type $C_6^{\bullet}H_7$ ou $C_{12}^{\bullet}H_{11}$.

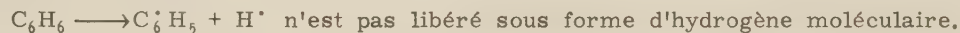
RENDEMENT RADICALAIRE (CHKEIDZE, MOHN et BUBEN).

Produit	Rendement à - 124 °C	Rendement à + 33 °C
Benzène	0, 16	
Biphenyle	0, 045	
P-ditolyl	0, 08	
O-ditolyl	0, 11	
M-triphenyle	0, 034	0, 014
P-triphenyle	0, 046	0, 015

Dans le cas du benzène en comparant :

$$\text{le } G(\text{H}_2) = 0,036 \text{ mole}/100\text{eV [11]}, \text{ le } G(\text{polymère}) = 0,75 \text{ mole}/100\text{eV [12]}$$

et le rendement radicalaire indiqué sur le tableau, on peut conclure que tout l'hydrogène produit dans la réaction :

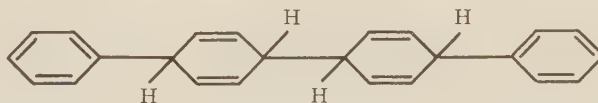


Ces auteurs expliquent d'autre part la raison pour laquelle ils n'ont pu mettre en évidence le spectre RPM de radicaux tels que $\text{C}_6\text{H}_7^\bullet$ ou $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^\bullet$ un tel spectre serait masqué par celui des radicaux $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ ou $\text{C}_{12}\text{H}_9^\bullet$ formés dans la radiolyse du benzène ou du biphenyle.

D'une manière générale les auteurs précédemment cités n'ont jamais pu prouver directement l'existence de radicaux $\text{C}_6\text{H}_7^\bullet$ ou $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^\bullet$; dans tous les cas ces radicaux sont déduits de la disproportion entre $G(\text{H}_2)$ et le $G(\text{radicalaire})$ d'une part, et le $G(\text{polymère})$ d'autre part.

La mise en évidence de produits hydrogénés isolés dans les produits de la décomposition serait un argument plus concret.

Comme nous le verrons (chapitre IV-2) DETAR et LONG [13] et ODABASHYAN et PETROV [14] ont trouvé des produits hydrogénés dans les substances obtenues par réaction de radicaux $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, produits par décomposition du peroxyde de benzoyle et réagissant avec le benzène à 60 °C. Ces auteurs ont isolé en particulier le 1' 4' 1'' 4'' tétra-hydrotétraphényle



provenant du radical $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^\bullet$.



CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1 - PURIFICATION DU BIPHENYLE.

Nous faisons subir au produit commercial différentes étapes de purification, et nous jugions de l'efficacité de ces différents procédés par l'examen du rendement initial en hydrogène moléculaire au cours de la décomposition, comme nous le verrons en détail dans le chapitre IV-5.

Nous commençons la purification du biphenyle par deux distillations sous un vide réduit de 30 à 40 mm de Hg : la fraction de coeur isolée dans la première distillation et représentant 60 % du distillat était reprise dans une deuxième distillation dans les mêmes conditions. Deux cas se sont présentés suivant que nous avons recueilli le produit à température ambiante, ou piégé par l'azote liquide.

La fraction distillée et recueillie à température ambiante a été ensuite filtrée deux fois à l'état fondu sur colonne d'alumine (fig. 1), ce procédé éliminant les matières colorées présentes dans le produit malgré la distillation préalable.

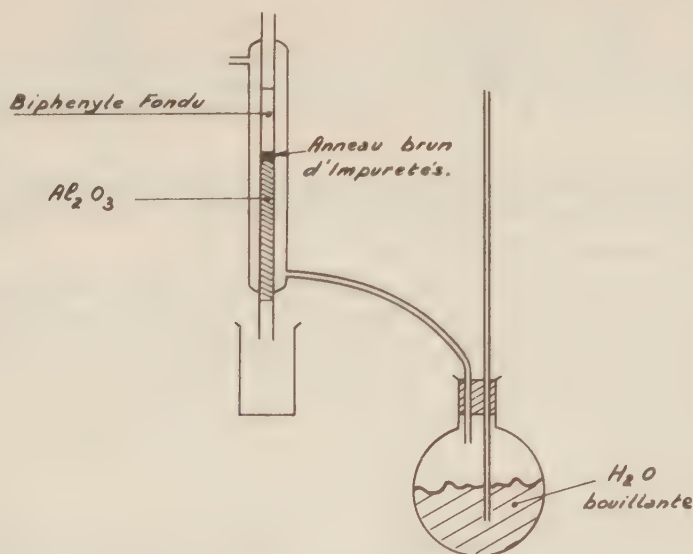


Fig. 1 - Filtration du biphenyle fondu sur Alumine.

La dernière étape consiste en une sublimation sous un vide proche de $5 \cdot 10^{-3}$ mm. de Hg.

Comme nous le verrons chapitre IV-2, un des produits que nous considérons comme le plus proche de la pureté, a subi les purifications suivantes :

- 1/ deux distillations sous vide ;
- 2/ deux filtrations sur alumine ;
- 3/ sublimation sous $5 \cdot 10^{-3}$ mm. Hg.

Nous avons donné à ce produit l'indicatif (F_2S).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'obtenir par une voie entièrement différente, un produit de pureté comparable à celui-ci, c'est pourquoi nous avons essayé le procédé de purification par fusion de zone.

Purification par fusion de zone.

La purification par fusion de zone a été appliquée récemment à la purification des produits organiques solides [15].

En nous inspirant des données de la littérature [16] nous avons construit un appareil de fusion de zone (fig. 2 et 3) formé d'une ailette d'aluminium chauffée à proximité du point de fusion du biphenyle : 69,9 °C, cette ailette se déplaçant autour d'un tube de pyrex contenant le produit, avec une vitesse de 3 mm. h⁻¹. Le mouvement est obtenu par rotation d'une tige filetée. Il apparaît une zone transparente d'une grande limpidité après passage de l'ailette, les impuretés se concentrant dans la zone fondue.

Le produit (F₂S) purifié comme nous l'avons vu précédemment, et traité ensuite dans ces conditions ne laisse apparaître qu'une étroite zone troublée, sans présence d'impureté colorée.

Les produits provenant de la purification par fusion de zone ont fourni des courbes de rendement en hydrogène moléculaire que nous rencontrerons au chapitre IV-2 ; trois passages de la zone fondue effectués sur du biphenyle filtré au préalable sur alumine ont fourni un produit de pureté équivalente à celle du produit obtenu par sublimation (F₂S).

Un examen des anneaux d'impuretés, par spectrophotométrie infrarouge, a révélé la présence des trois isomères du triphenyle, et de faibles traces de paratétraphényle.

2 - VERIFICATION DE LA PURETE DU PRODUIT.

Nous avons été fortement limités sur ce point par la précision de nos méthodes d'analyses, et par la grande variété d'impuretés probables à l'intérieur du biphenyle.

a) Mesure du palier de solidification situé à 69,9 °C, dont la variation peut laisser espérer la détection de concentration de 5.10⁻² à 10⁻³ moles d'impuretés/mole, en utilisant un thermomètre différentiel au 1/200^{ème} de degré, et en tenant compte de la correction de colonne émergente.

b) Par chromatographie de vapeur à 190 °C sur colonne de célite imprégnée de graisses de silicone on peut mesurer la présence de 0,005 % de benzène dans le biphenyle.

c) Par spectrophotométrie infrarouge.

Il est évident que cette méthode ne peut être utilisée comme un critère de pureté, car les limites de détection sont de l'ordre de 1 à 3 %. Nous n'avons utilisé la spectrophotométrie infrarouge que pour la mesure des produits formés en cours de pyrolyse, et nous donnons le détail des méthodes utilisées dans ce chapitre au paragraphe 6.

Les limites de détection et de mesure pour les impuretés courantes du biphenyle sont les suivantes :

PRODUIT	LIMITE DE MESURE	LIMITE DE DETECTION	METHODE
Métatriphenyle	2 %	0,5 à 1 %	I R
Orthotriphenyle	5 %	2 à 3 %	I R
Paratétraphényle	0,7 %	0,4 à 0,5 %	I R

d) Par examen des courbes de rendement initial en hydrogène moléculaire.

L'examen des courbes de rendement initial en hydrogène moléculaire pour des faibles taux de décomposition par pyrolyse permet de révéler la présence d'impuretés qui ne sont pas détectables par les méthodes citées précédemment, cette méthode est étudiée en détail dans notre chapitre IV-3.

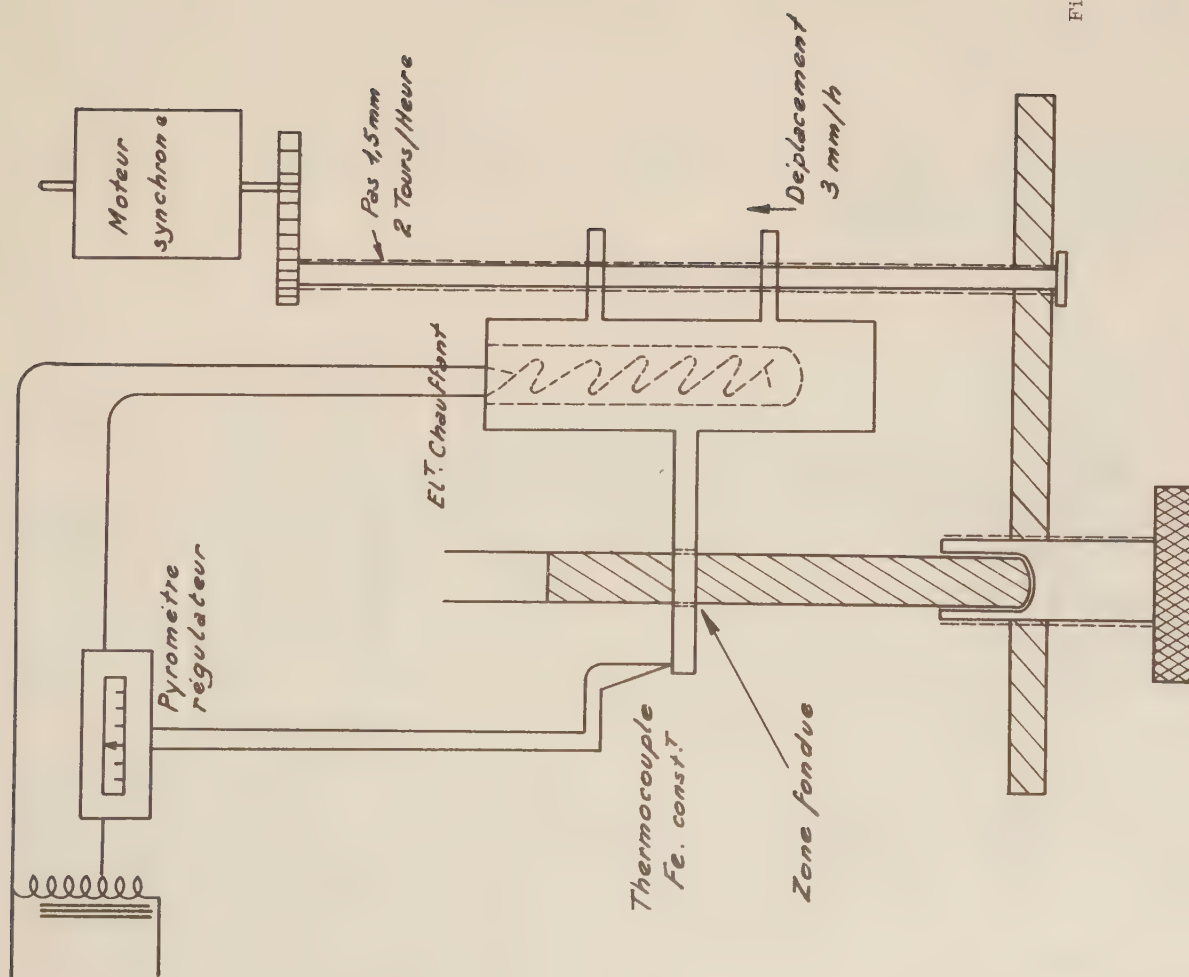


Fig. 2 - Fusion de Zone.

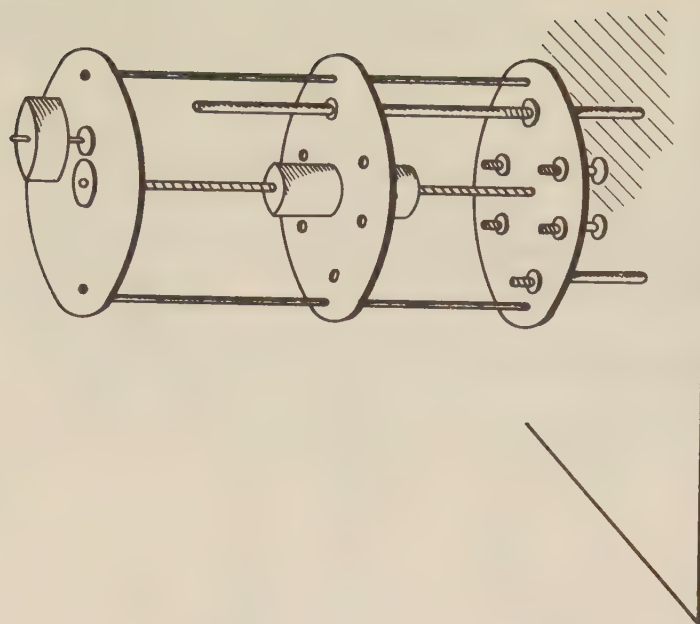


Fig. 3 - Appareil de fusion de zone a 6 tubes. Aspect général.

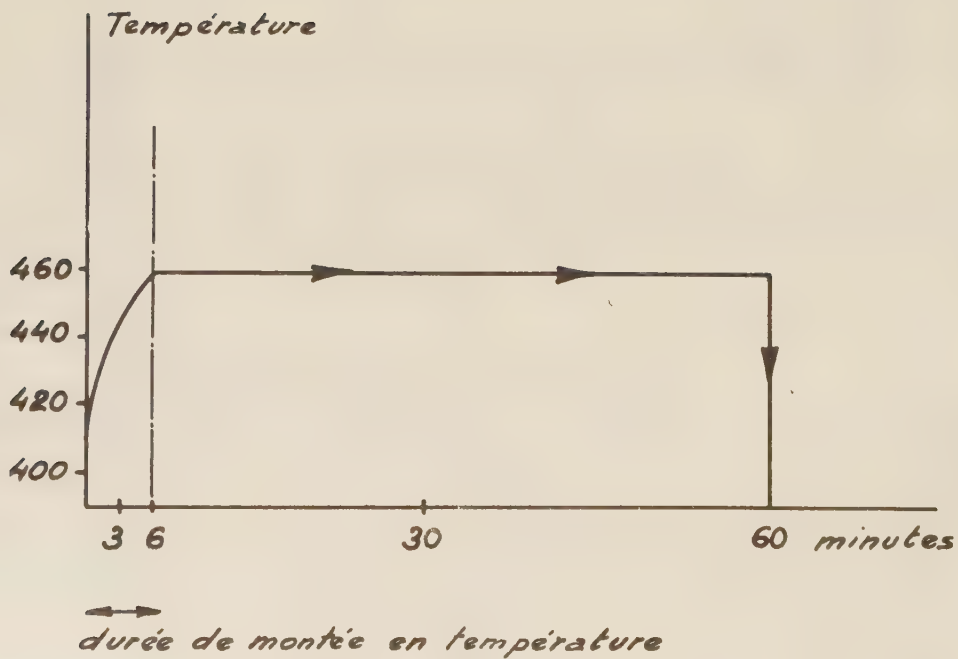
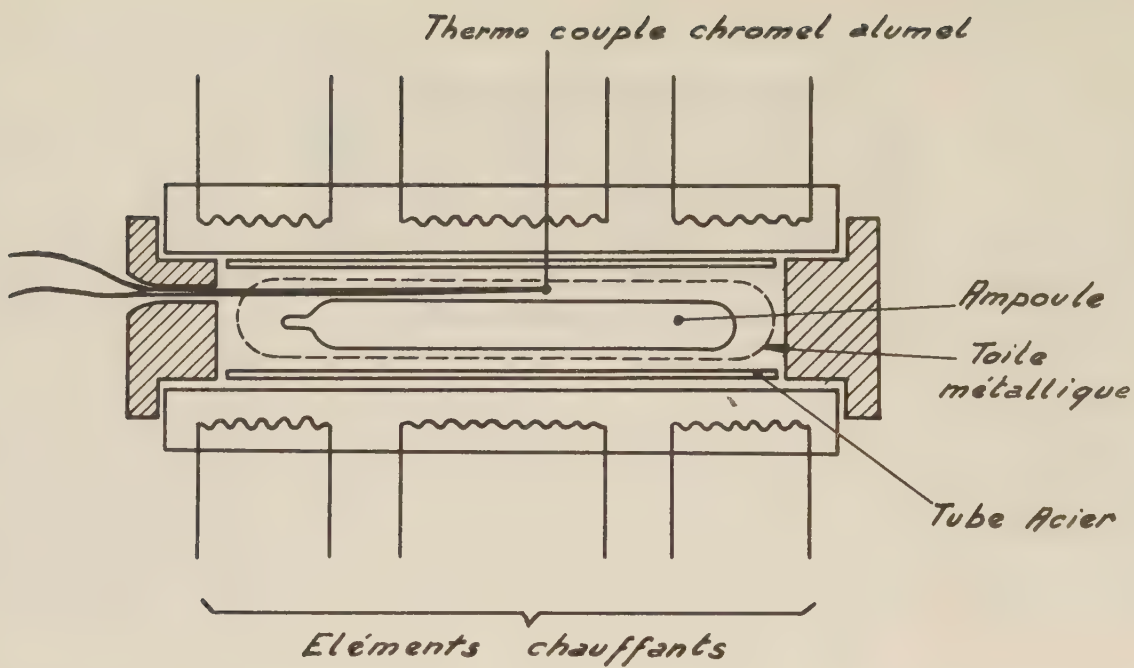


Fig. 4

3 - PREPARATION DES AMPOULES ET TRAITEMENT THERMIQUE.

a) La distillation du produit à l'intérieur des ampoules et le dégazage du produit ont lieu dans le même appareil (fig. 5).

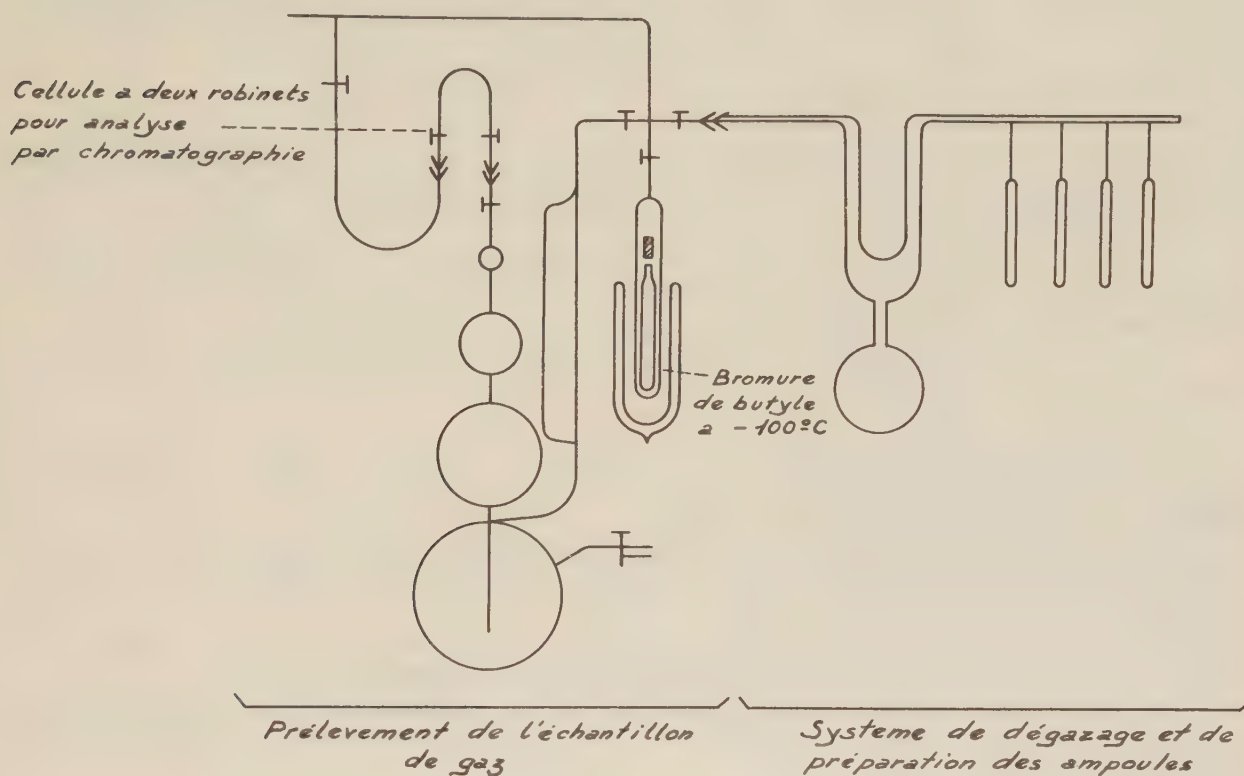


Fig. 5

Cet appareil comprend un ballon suivi d'une rampe d'ampoules. Le biphényle est introduit dans le ballon, l'appareil est vidé, la communication avec le vide est coupée par un robinet, le biphényle est fondu sous vide et vient se déposer sur les parois du piège refroidi à l'azote liquide. L'ensemble est ensuite vidé des gaz qui se sont dégagés lors de la fusion du biphényle.

Dans une phase suivante, le produit déposé sur les parois du piège est chauffé et condensé dans le fond du ballon qui est refroidi. On pratique les passages alternatifs du ballon au piège et du piège au ballon jusqu'à ce que le vide corresponde à la tension de vapeur du biphényle à température ambiante, soit $1,5$ à $2,10^{-3}$ mm. Hg.

L'ensemble ballon, piège et rampe de tubes est ensuite scellé sous vide, et le biphényle est distillé dans les ampoules. Les ampoules sont scellées et, sur chaque série provenant d'un même dégazage, on prélève une ampoule témoin destinée à être contrôlée par la méthode d'analyse de gaz.

b) Les ampoules sont chauffées dans un four du type ADAMEL régulé par le système dilatométrique Chévenard et muni d'une correction du gradient de température longitudinal. Les réglages de thermostatisation permettent de garder la température constante dans un intervalle de 1°C autour de la valeur choisie. Chaque ampoule, placée dans une gaine de toile d'acier soudée, est plongée dans un tube d'acier de 2 mm d'épaisseur, jouant le double rôle de protection en cas d'explosion et de volant thermique pour aplanir les gradients longitudinaux et les impulsions de chauffage du four.

Nous avons corrigé la température le long du four de manière à ce que ne subsiste pas d'écart supérieur à $+2^{\circ}\text{C}$ entre le centre et les extrémités.

Ce réglage ayant été établi une fois pour toutes à la température désirée, le contrôle de température en cours du chauffage se fait ensuite par un thermocouple Chromel-Alumel placé entre l'ampoule et le tube d'acier (fig. 4). Des vérifications ont été effectuées en plaçant le thermocouple à l'intérieur d'une ampoule à la place du biphényle, ce qui nous a permis de contrôler le réglage de température.

Nous indiquons sur la (fig. 4) un exemple d'enregistrement de température au cours d'une pyrolyse d'une heure.

4 - METHODES D'ANALYSE DES GAZ.

Après traitement thermique l'ampoule est placée dans un brise ampoule maintenu à -100°C par du bromure de butyle fondant, afin d'éviter le départ sous vide du benzène formé par décomposition du biphényle.

Lorsque l'ampoule est brisée sous vide, les gaz se dégagent, le piège entourant le brise ampoule est réchauffé afin de permettre un dégazage total de l'ampoule, et l'ensemble est ramené à -100°C par le bromure de butyle.

Les gaz sont pompés et mesurés à l'aide d'une pompe TOEPLER-MAC LEOD (fig. 5) et envoyés dans une cellule à deux robinets à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

A - Analyse de phase benzenique.

Par décomposition du biphényle, il apparait un liquide benzénique que l'on recueille afin de l'analyser par chromatographie en phase vapeur.

Si la quantité de produit liquide est suffisamment importante pour permettre une injection directe dans l'appareil de chromatographie, on recueille ce liquide en distillant le contenu de l'ampoule.

Si la quantité est trop faible pour être susceptible d'être totalement séparée du biphényle, on dissout une partie de ce dernier dans du toluène et une partie dans du benzène.

La solution dans le toluène permet de détecter tous les hydrocarbures aromatiques liquides, à l'exception du toluène. D'autre part la solution benzénique permet de détecter le toluène susceptible d'exister dans ce liquide.

B - Analyse de la phase demeurant après pyrolyse.

La phase solide demeurant après pyrolyse contient le biphényle restant et les produits solides de décomposition. Ceux-ci sont en général des molécules plus ou moins complexes, formées de noyaux aromatiques.

Le biphényle et les triphényles peuvent être détectés et mesurés par chromatographie en phase gazeuse à haute température (350°C), par micro-sublimation, par spectrophotométrie infrarouge.

Les produits de point d'ébullition supérieur au p-triphényle tels que les tétra, penta, hexa, phényles etc. peuvent être isolés par micro-sublimation sous forme d'une fraction appelée goudrons, et ayant un point d'ébullition supérieur à celui du paratriphényle (370°C). Dans cette dernière fraction il nous a été possible de détecter et de mesurer le paratétraphényle (bis biphényle ou 44' biphényle) qui présente une bande d'absorption dans l'infrarouge à $12, 15\mu$.

5 - METHODE DE MICRO-SUBLIMATION.

La méthode de microsublimation que nous utilisons a été mise au point à Harwell par BATES et BURNS [4].

L'appareil utilisé est pour l'essentiel, formé d'un tube de pyrex sur lequel on a enroulé un fil chauffant (nickel-chrome), en faisant varier linéairement le nombre de spires par centimètre le long de l'axe du tube (fig. 6).

Ce four est alimenté par un auto-transformateur à tension de sortie variable, et la température est élevée très progressivement à la valeur désirée en agissant sur l'auto-transformateur.

A l'intérieur de ce four à gradient thermique on place un tube de pyrex de 5 mm de diamètre

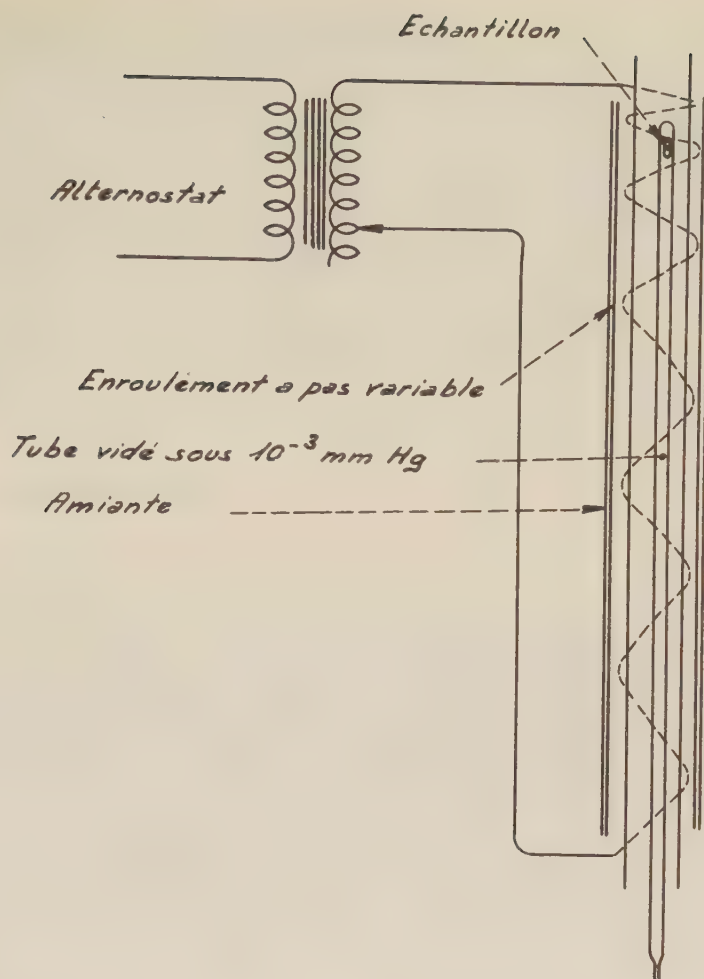


Fig. 6 - Four à gradient de température pour la microsublimation d'après TH. Bates aere C/R 2121.

dans l'une des extrémités duquel se trouve l'échantillon à analyser ; ce tube a été auparavant évacué de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-3} mm. Hg, et scellé. Au bout d'une heure environ on constate l'apparition d'anneaux constituant les différentes fractions séparées. On laisse refroidir et on coupe le tube de verre en fragments contenant ces anneaux ; par pesée on peut alors déterminer les masses de chacun des constituants. Les différents dépôts peuvent être mis en solution dans le sulfure de carbone et identifiés par spectro-photométrie infrarouge.

6 - UTILISATION DE LA SPECTRO-PHOTOMETRIE INFRAROUGE POUR L'ANALYSE DU PRODUIT SOLIDE.

A - Détermination qualitative et quantitative des polyphényles.

Les polyphényles présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans la région du spectre infrarouge situé entre 11 et 15 μ . Ces bandes ont une position dans le spectre qui est différente suivant l'orientation des substitutions sur le noyau phényle B E R L [17] indique les valeurs des bandes de basse fréquence pour les différentes substitutions du noyau benzénique :

	Fréquence en cm^{-1}	Autres bandes
Mono-substitué	747-737	701-694
1, 2 di-substitué	760-740	-
1, 3 "	800-770	-
1, 4 "	833-810	-
1, 2, 3 tri-substitué	780-760	745-705
1, 2, 4 "	825-865	885-870
1, 3, 5 "	850-830	700-680
1, 2, 3, 4 tétra-substitué	810-800	
1, 2, 3, 5	850-840	
1, 2, 4, 5	870-840	
Penta-substitué	870	

Le biphényle, dont une bande se situe à 747 cm^{-1} , se comporte donc comme un benzène mono-substitué.

Nos déterminations spectroscopiques étaient faites sur des solutions dans le sulfure de carbone : dans des cuves de 0,050 à 0,100 mm sur le spectrophotomètre PERKIN ELMER 221 équipé d'un prisme en chlorure de sodium la même série d'expériences a été faite en utilisant des produits dispersés dans du nujol (huile de paraffine) avec des cuves de 0,10 mm, ou simplement en fondant ces produits en couches minces entre deux plaques de chlorure de sodium.

Les étalonnages nécessaires aux dosages de biphényle, méta-triphényle et para-tétraphényle [18], [23] ont été effectués respectivement à 13,6 - 13,36 et 12,5 μ soit 735 cm^{-1} , 749 cm^{-1} et 823 cm^{-1} . Dans le cas du tétra-phényle, nous avons été limités par la faible solubilité du produit, entraînant des imprécisions dans la courbe d'étalonnage.

B - Détermination du taux d'hydrogénation du produit de pyrolyse.

Nous avons tout d'abord essayé de mesurer l'hydrogénation des doubles liaisons aromatiques sur la bande d'absorption que présentent celles-ci à 1500 cm^{-1} ; mais nous avons été obligés d'abandonner cette méthode en raison de la difficulté à trouver un solvant, efficace pour les polyphényles, qui soit suffisamment transparent dans cette région du spectre.

Nous avons alors utilisé le doublet à $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la vibration de la liaison C-H aromatique et seulement de celle-ci [17], [19], [20]. La première bande du doublet à 3100 cm^{-1} permet un dosage C-H aromatiques, les groupements CH , CH_2 , CH_3 aliphatiques apparaissant entre 2800 et 2960 cm^{-1} .

La mesure du bilan des C-H nous a permis, comme nous le verrons plus loin (chapitre IV-2) de déterminer l'existence de produits hydrogénés dans le goudron.

Dans la région de 3000 à 3100 cm^{-1} on utilise le sulfure de carbone comme solvant, le nujol ne pouvant convenir car il présente des bandes dans les régions voisines.

Les (fig. 7) reproduisent les spectres de différents polyphényles [42].

7 - CHROMATOGRAPHIE A HAUTE TEMPERATURE.

Nous avons essayé de séparer les polyphényles par chromatographie à haute température ; malheureusement l'appareil que nous avons construit ne nous a pas permis d'atteindre une sensibilité suffisante pour nous servir de cette méthode comme moyen d'analyse quantitative.

Le problème était d'amener la colonne de chromatographie à une température suffisante pour permettre une bonne séparation des polyphényles avec un temps de rétention raisonnable, mais aussi d'éviter que les systèmes d'injection et de détection ne soient portés à des températures excessives.

Nous avons construit un appareil séparé en deux enceintes :

1/ une enceinte contenant la colonne de chromatographie maintenue à 300°C ;

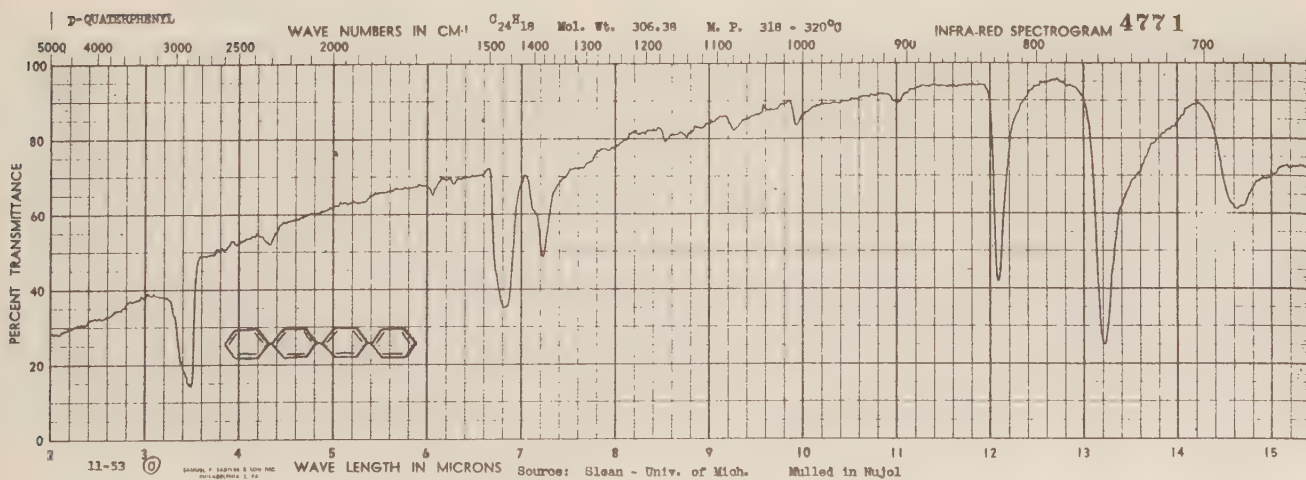
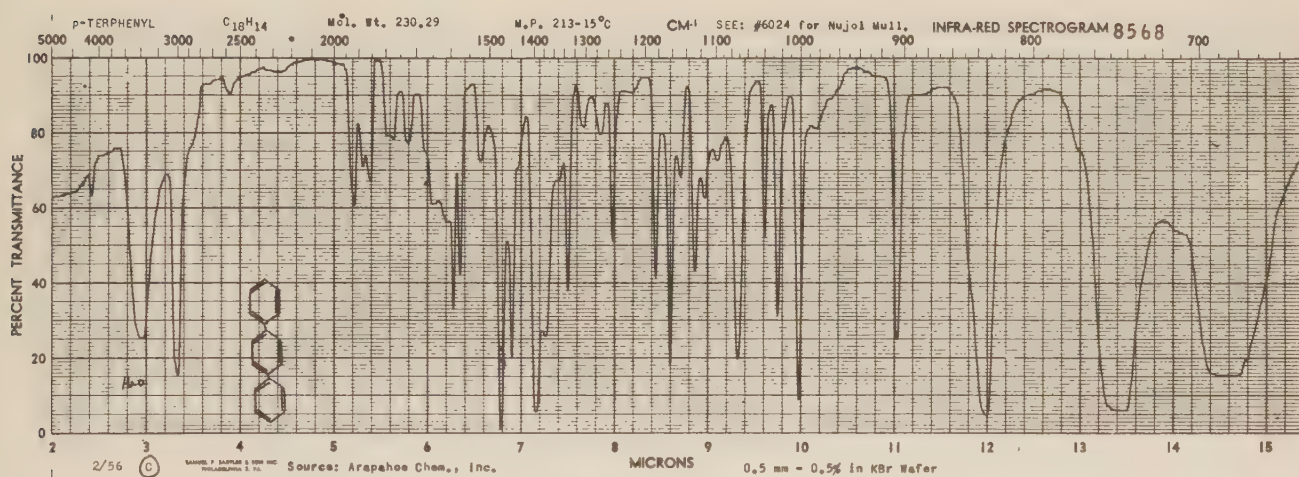
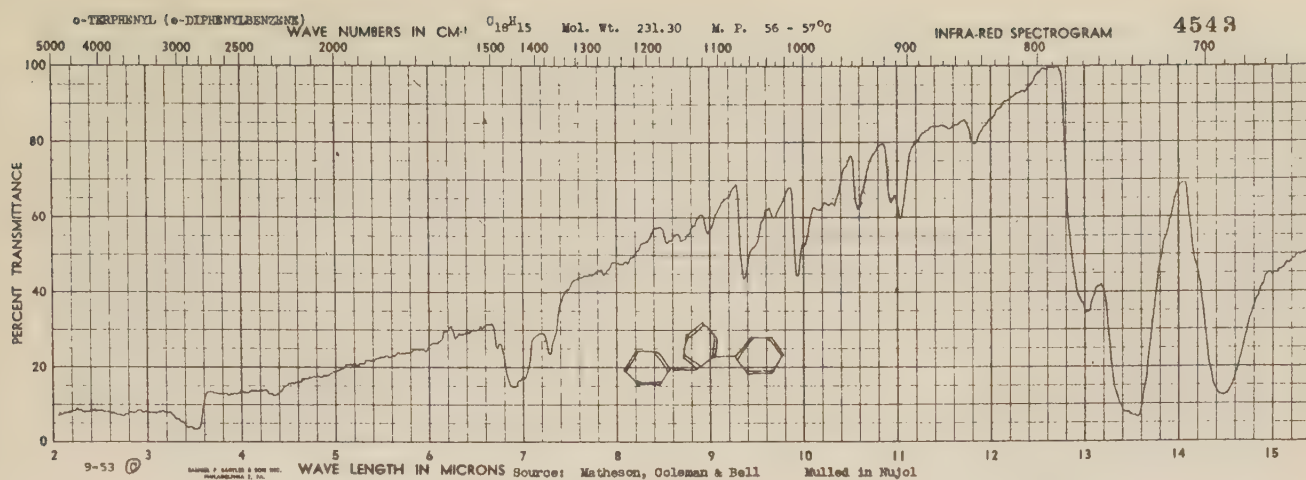


Fig. 7

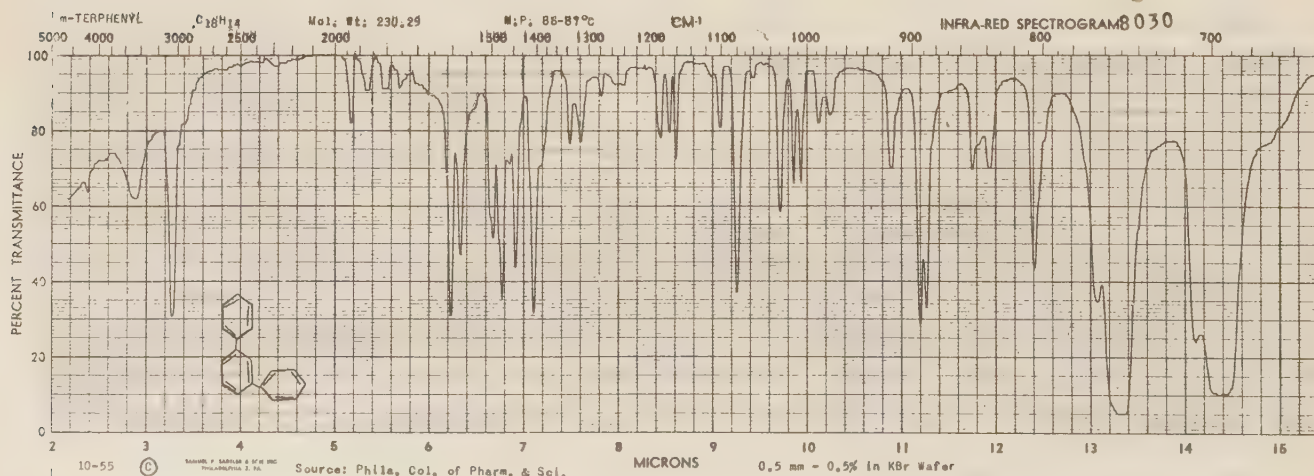
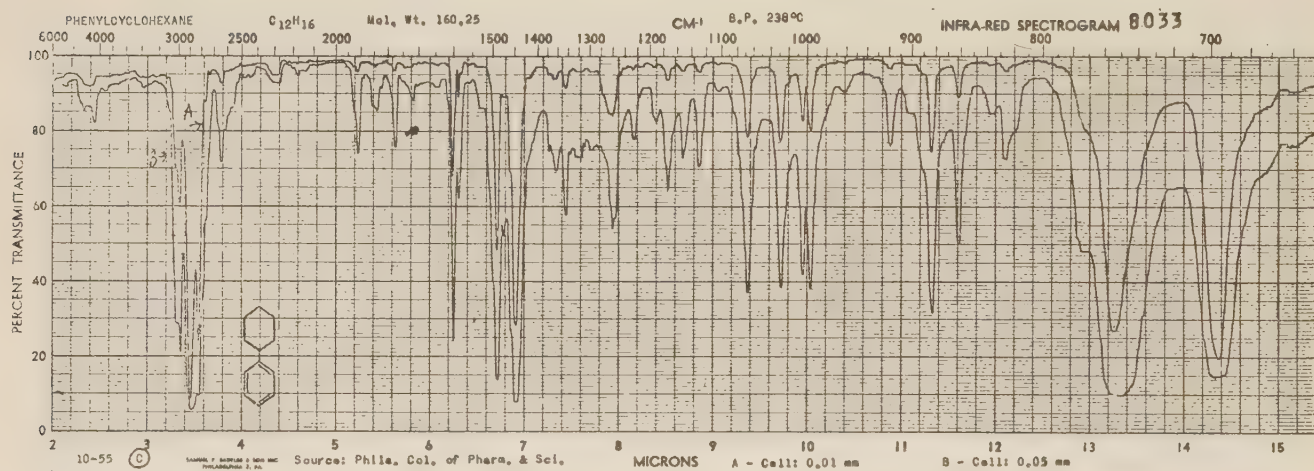
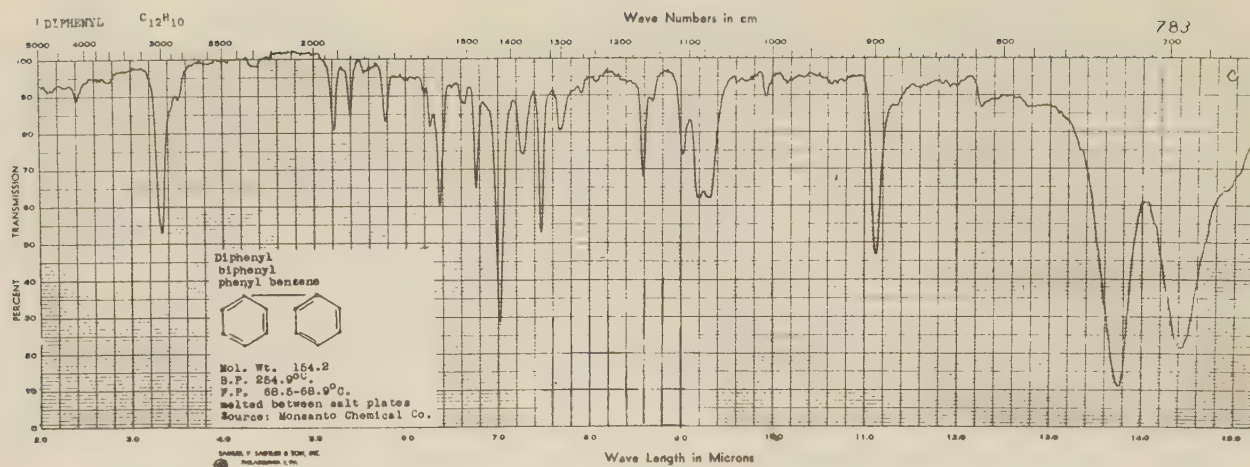


Fig. 7 (suite)

2/ une enceinte contenant le détecteur à thermistances et le système d'injection, maintenue à 200 °C afin de ne pas trop chauffer les thermistances (fig. 8 et 9).

La difficulté principale que nous avons rencontrée, a tenu au système d'injection dont la membrane de caoutchouc résistait mal à la chaleur (fig. 10).

D'autre part, le contenu de colonne (silicones sur célite) ne résistait pas à la température de 300 °C au-delà de 24 heures d'utilisation.

Nous montrons sur la (fig. 15) un exemple de séparation que nous avons obtenu pour un mélange de biphényle et méta-triphényle, injecté en solution benzénique sur une colonne de 3 M. de graisse de silicones sur célite, le gaz porteur étant de l'hélium avec une pression d'entrée de 1 atmosphère, la température étant de 300 °C.

A - Description de l'appareil.

1°) Enceinte de la colonne (fig. 8 et 9).

La colonne est placée au centre de deux demi-coquilles d'aluminium s'ouvrant suivant une génératrice, ce qui permet un accès facile.

L'enceinte est isolée thermiquement par 3 cm de vermiculite, l'air chaud circulant en convection forcée de l'intérieur à l'extérieur du cylindre d'aluminium, grâce à un ventilateur placé à la partie supérieure.

La puissance de chauffage des éléments placés suivant deux génératrices est réglée par un autotransformateur à tension de sortie variable.

2°) Enceinte du détecteur (fig. 8 et 10).

Le détecteur est placé au centre d'une deuxième enceinte, le chauffage étant réalisé par une circulation d'air chaud.

Nous avons essayé deux types de détecteurs :

a) Le détecteur est constitué par deux filaments de tungstène de 20 μ de diamètre et de 50 mm de longueur. Pour être suffisamment stable, ce système doit être alimenté par une batterie d'accumulateurs très stable. Il permet de travailler au-dessus de 200 °C, mais la sensibilité est médiocre.

b) Détecteur à thermistances

Deux thermistances de 5 000 Ω remplacent les filaments, et permettent une plus grande sensibilité, à condition de les maintenir en-dessous de 200 °C.

B - Observations sur le fonctionnement.

Cet appareil nous a permis de déterminer certains impératifs propres à la chromatographie à température élevée de corps à haut point d'ébullition.

1°) Injection (fig. 10).

Le système à membrane de caoutchouc est loin d'être parfait, en particulier à partir de 250 °C. Pour pallier cet inconvénient nous utilisons un "sandwich" téflon - caoutchouc - téflon (cf. fig. 10). En effet, le téflon résiste mieux à la chaleur, mais ne se referme pas après performation par l'aiguille d'injection alors que, sous l'effet de la pression, le caoutchouc pâteux vient fermer le trou produit par l'injection, ce qui permet d'atteindre 300 °C sur la paroi interne de la chambre d'injection.

2°) Cellule de détection (fig. 10).

La cellule pouvant être maintenue à une température inférieure à 200 °C, on a pu y utiliser des thermistances plus sensibles que les filaments métalliques. Les deux thermistances font partie d'un pont de Wheatstone (fig. 12) alimenté sous une tension de 6 à 10 volts, le déséquilibre étant lu sur un millivoltmètre enregistreur à plusieurs sensibilités comprises entre 2mV et 50mV.

Nous avons constaté qu'il ne se produisait pas de condensation dans le détecteur à la sortie de la colonne, bien que celui-ci soit placé à 150 °C en-dessous de la température de la colonne. Il ne se produit pas non plus d'allongement de la traîne des pics pour ce motif, la forme de ces derniers étant surtout liée à la volatilisation au moment de l'injection, et au débit de gaz dans la colonne.

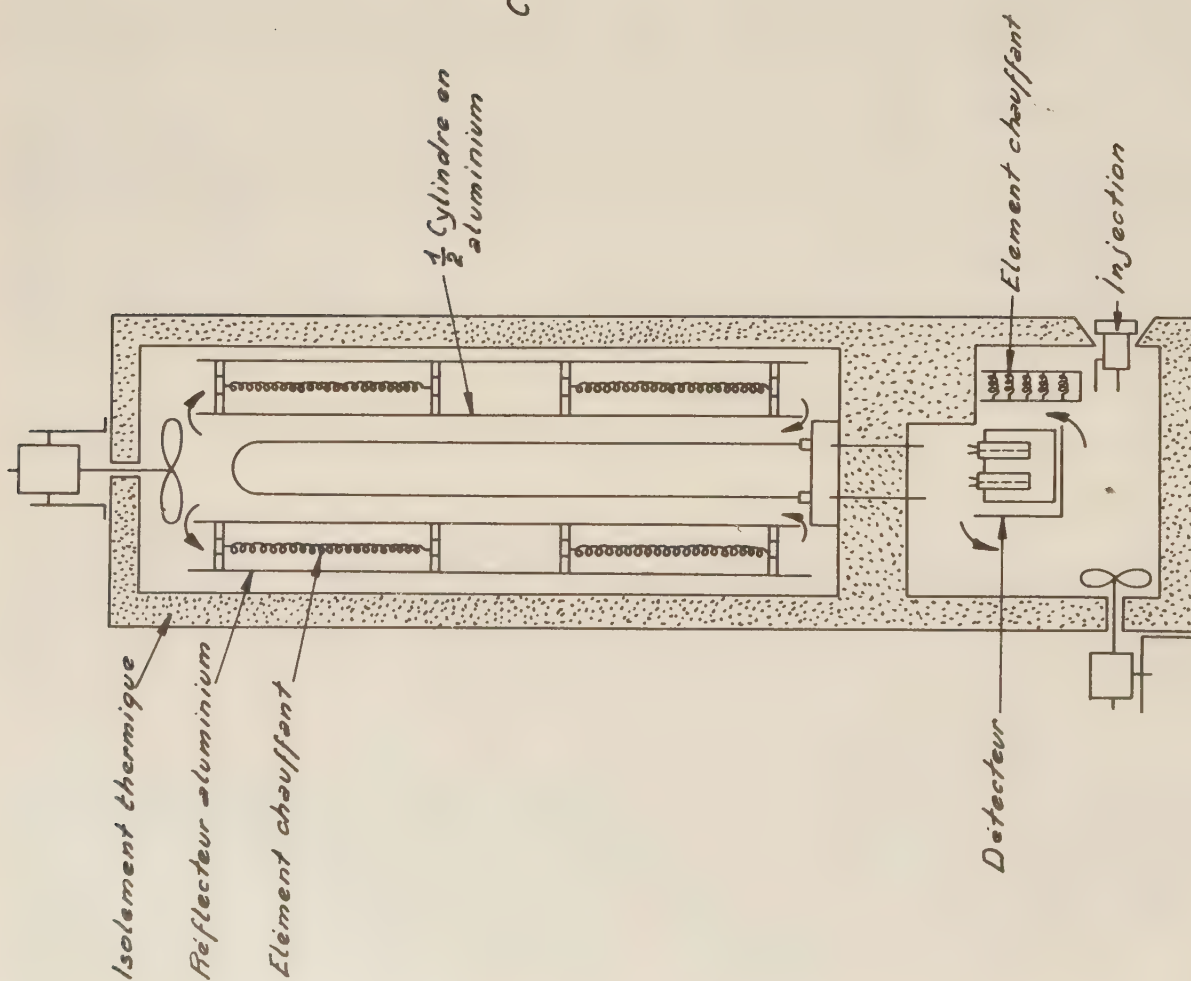


Fig. 8

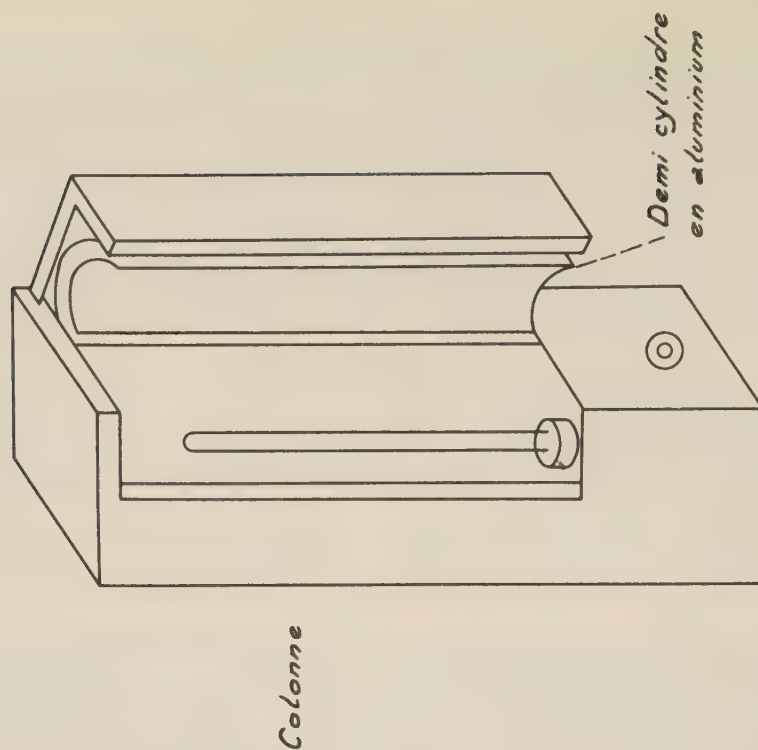
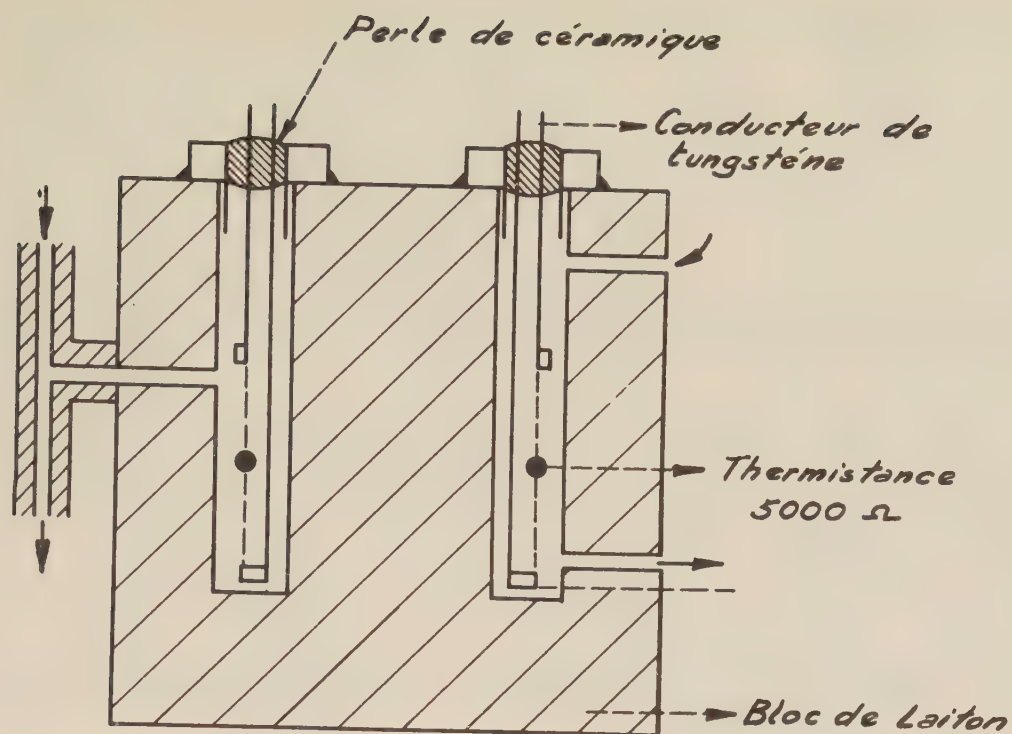
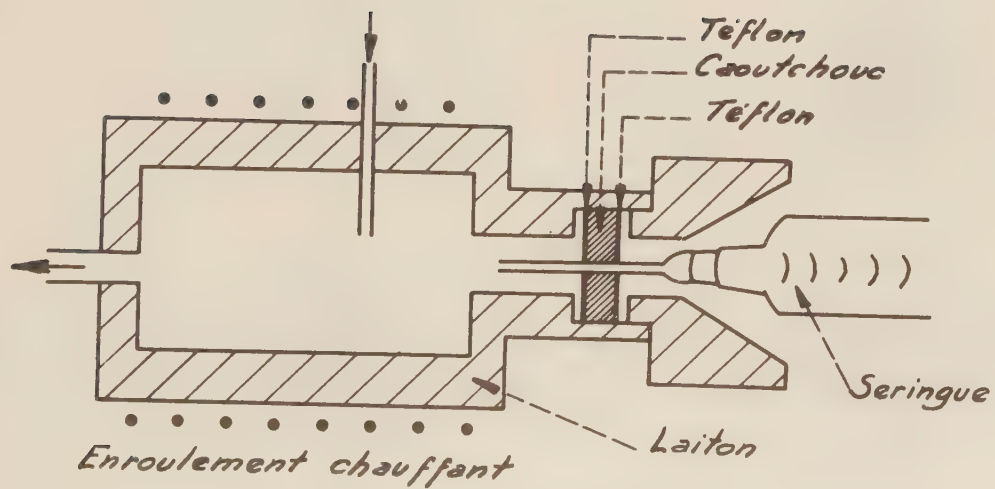


Fig. 9 - Aspect Général.



Cellule de détection

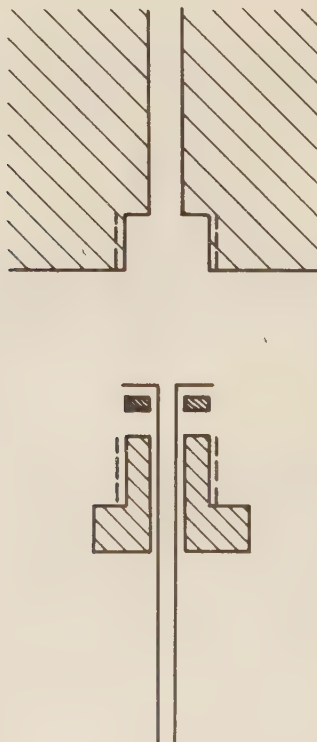


Chambre d'injection

Fig. 10



Joint pour tubulures



Joint de pied de colonne

Fig. 11

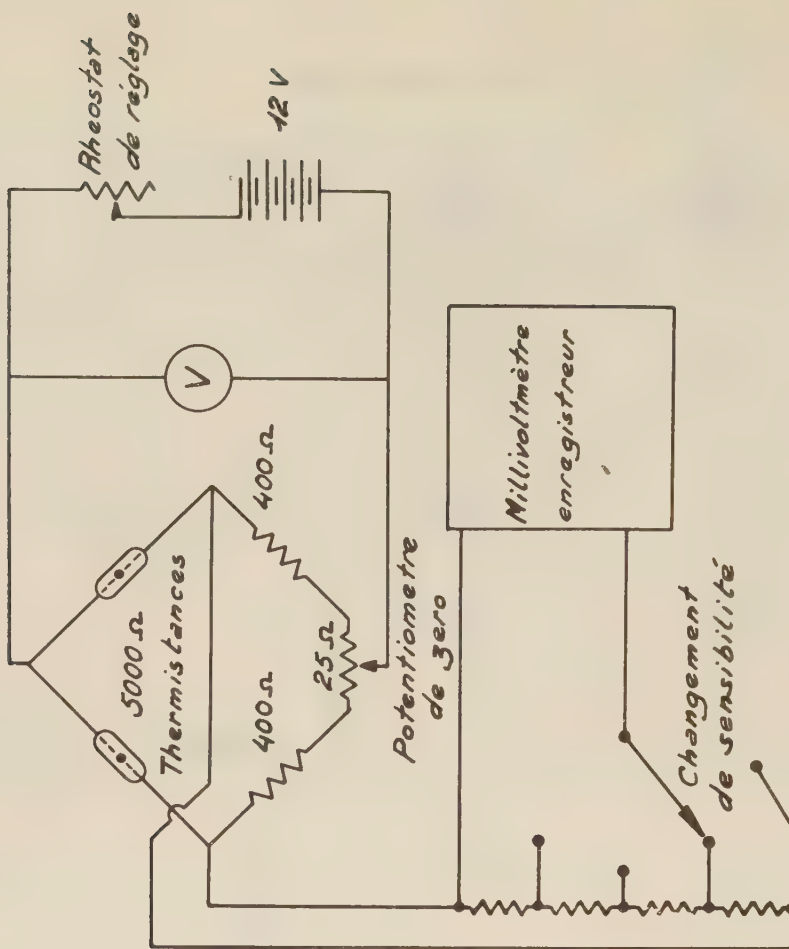


Fig. 12 - Circuit électrique du détecteur.

L'analyse telle que nous la pratiquons sur les mélanges de polyphényles s'effectue dans les conditions suivantes :

- 1/ pression relative de l'hélium : 1 atmosphère
- 2/ tension d'alimentation du pont de Wheatstone : 5 à 8 volts
- 3/ température de la colonne : 260 °C
- 4/ température de l'enceinte du détecteur : 190 °C.

La colonne en hélice de 3 m de long est remplie de graisse de silicones sur support de célite ; les produits sont injectés en solution dans le benzène.

Nous donnons (fig. 15 et 16) différents chromatogrammes effectués à des pressions variables, qui rendent compte de l'influence de la pression d'hélium à l'entrée de la colonne sur la forme et l'étalement des pics.

Nous avons pu ainsi résoudre certaines difficultés de la chromatographie à haute température en particulier celle résidant dans l'injection et la volatilisation instantanée des produits, et conserver une bonne sensibilité de détection en portant le détecteur à une température inférieure à celle de la colonne. Les possibilités de l'appareil restent cependant limitées, car les contenus de colonne résistent mal au-delà de 300 °C, la phase de silicone ou apiezon se vaporise progressivement et oblige à de fréquents renouvellements du contenu en colonne.

Afin de permettre de fixer les idées sur la sensibilité du détecteur, nous avons tracé les courbes d'étalonnage (surface des pics en fonction de la quantité injectée) voir : (fig. 13 et 14).

En moyenne en raison de l'instabilité due au bruit de fond et de la dérive de la ligne de référence, particulièrement importante sur la sensibilité maximum de l'enregistreur, on est limité à la détection de quantités supérieures ou égales à $0,5 \cdot 10^{-4}$ g de méta-triphényles ou d'ortho-triphényles.

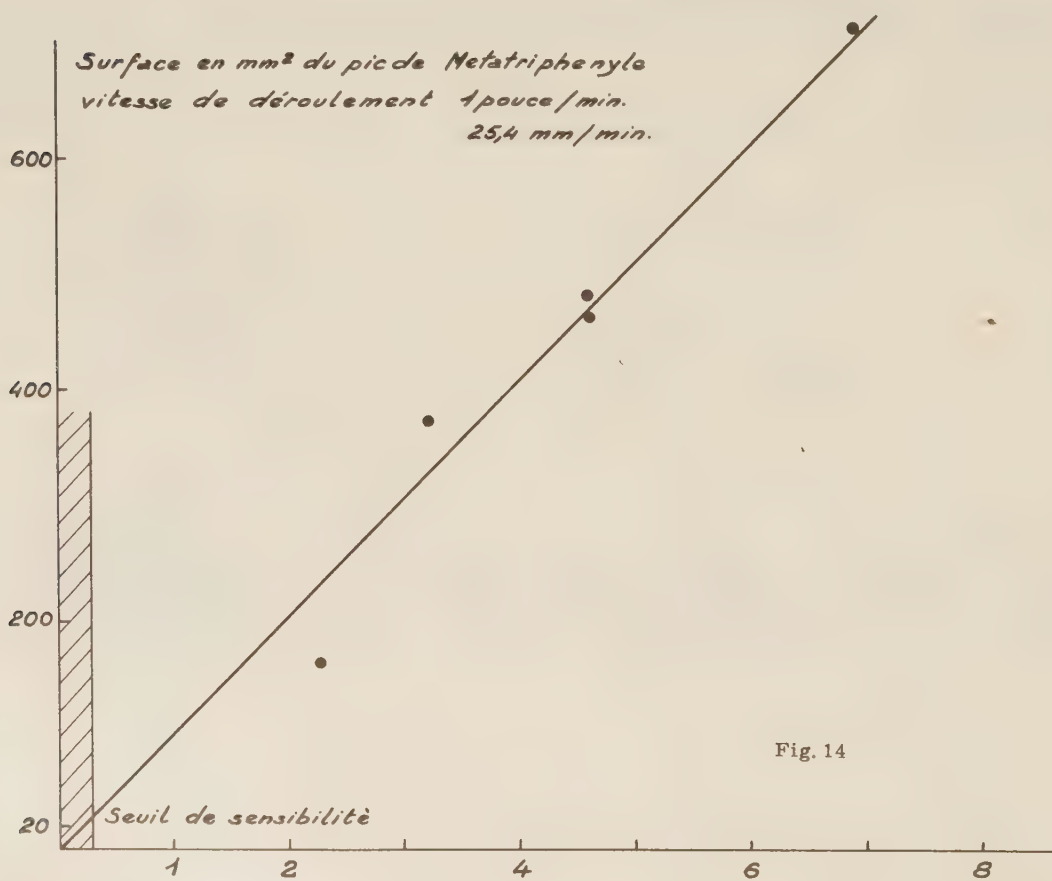
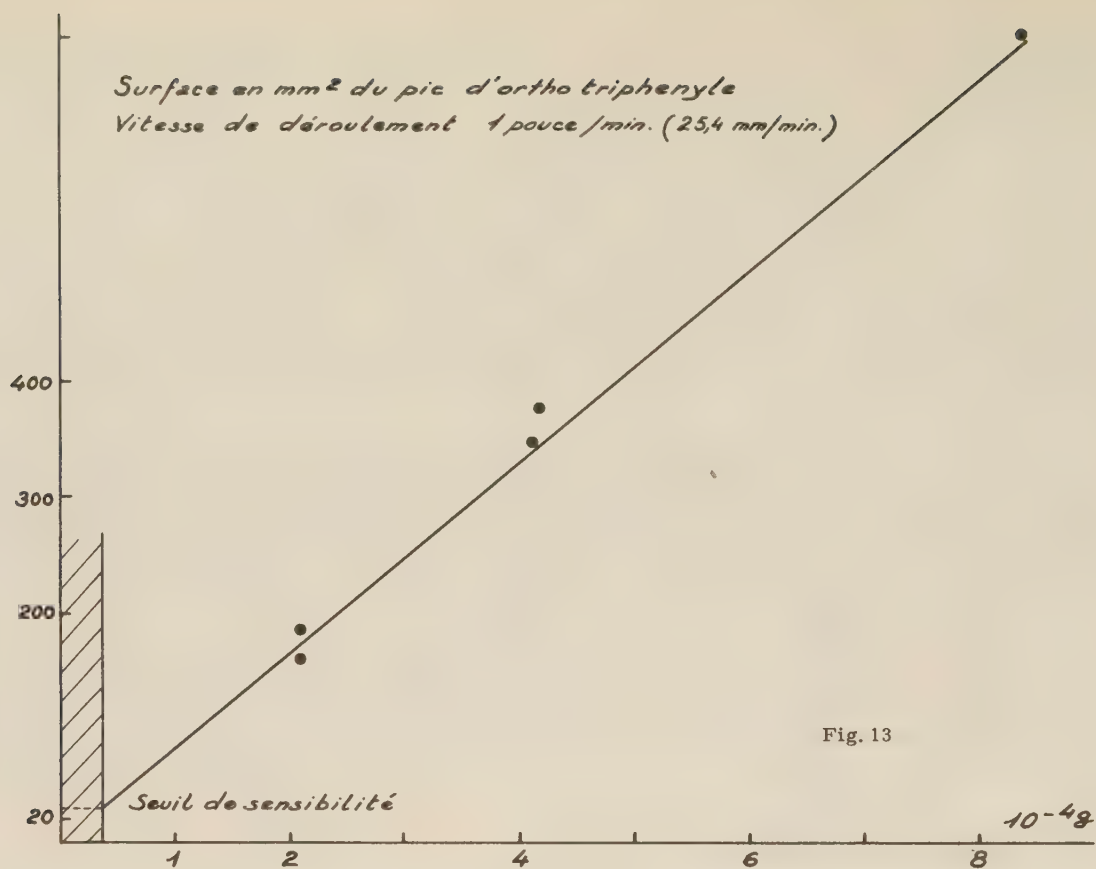
8 - SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE.

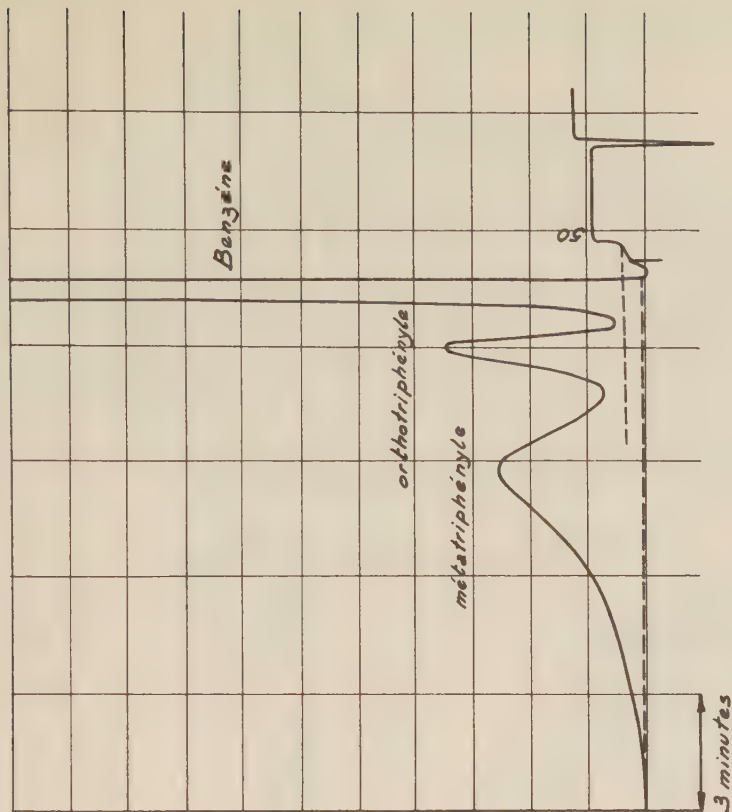
Il est possible d'évaluer la longueur des chaînes de polyphényles liés en para par le déplacement de la longueur d'onde max. du maximum d'absorption dans l'ultra-violet, ce déplacement étant en relation avec le nombre de doubles liaisons conjuguées (effet bathochromique).

Ce déplacement bathochromique a été étudié par Gillam et Hey [40] dans le cas des polyphényles. Ces auteurs ont montré qu'en augmentant le nombre des noyaux liés en para, en provoquant un déplacement de λ_{max} , et une augmentation du coefficient d'extinction max.

Nombre de noyaux C_6H_5 liés en para	$\lambda_{\text{max.}}$ $\text{\AA}^\circ$	$\lambda_{\text{max.}}$
2	2 515	18 300
3	2 800	25 000
4	3 000	39 000
5	3 100	62 000
6	3 175	>56 000

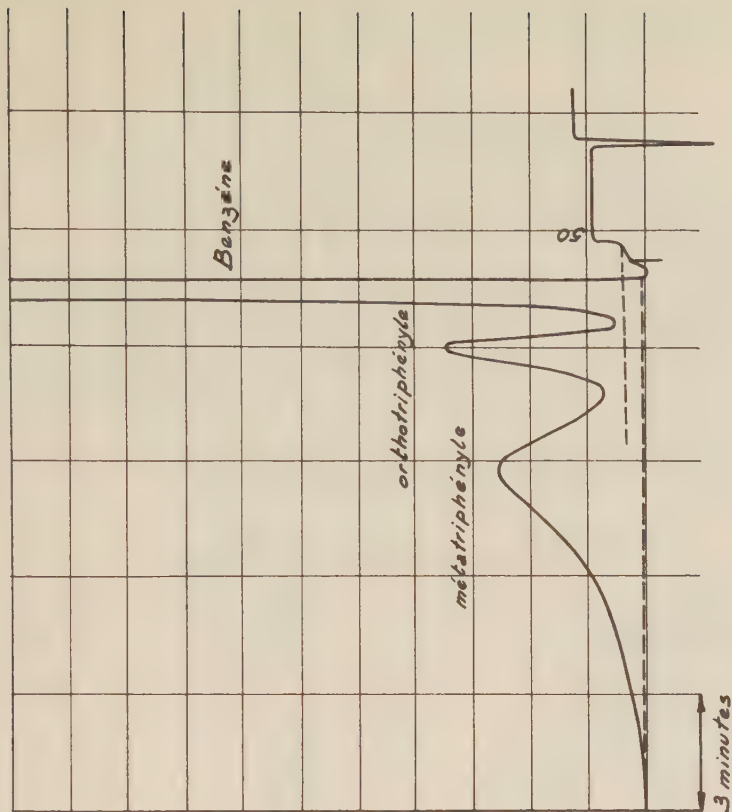
Les déplacements de λ_{max} se resserent quand le nombre de noyaux C_6H_5 augmente, et dans le cas d'un mélange de polyphényles, le déplacement est difficile à déterminer, d'autant plus que la présence de polyphényles liés en méta peut interférer. En effet, l'augmentation du nombre des noyaux dans le cas des liaisons méta, ne provoque pas le même effet que précédemment.





Colonne : 3 m
 Pression : 400 g/cm² He
 Température : 300 °

Fig. 15



Températures { haut 220 °
 bas 195 °
 Pression 1500 g/cm² He
 Tension 5 volts

Fig. 16

Nombre de C H en méta	λ max. A°
2	2 515
3	2 515
9	2 530
18	2 530

L'application de cette méthode à nos produits de pyrolyse a été gênée par la présence de méta-triphényle dont la largeur de la bande d'absorption masquait une grande partie du spectre. En éliminant le biphenyle et le méta-triphényle par microsublimation chap. 1 nous avons constaté un déplacement de λ max. jusqu'à $2\,976\text{ cm}^{-1}$ c'est-à-dire à la longueur d'onde correspondant au para-tétraphényle, cependant nous avons préféré utiliser la spectrophotométrie infrarouge qui donne une bande d'absorption à $12,1\text{ }\mu$ correspondant au para-tétraphényle dans des conditions plus favorables à une mesure quantitative.

Valeurs de max. déterminées dans nos expériences :

Produits	λ max. A°
- Biphenyle	2 476
- Ortho-triphényle	2 444
- Méta-triphényle	2 571
- Para-triphényle	2 814
- Paratétraphényle	2 940
Pyrolyse de 3 jours à 460 °C	2 885
" " 4 " "	2 976

Tableau : 17

PRODUITS DE DECOMPOSITION DU BIPHENYLE ET NOS METHODES D'IDENTIFICATION		
Nom de produits	Méthode d'analyse	Ordre de grandeur de leur quantité pour la pyrolyse de 1 mole de bi-phényle à 460 °C pendant 24 heures.
Triphényles : ortho méta para	microsublimation infrarouge chromatographie de gaz (qualitatif)	traces 10^{-4} moles - 8.10^{-2} moles traces 10^{-4} moles
Benzène	chromatographie de gaz	- 5.10^{-2} moles
Paratétraphényle	infrarouge	- 6.10^{-3} moles
H ₂	chromatographie de gaz	6.10^{-3} moles
CH ₄	"	6.10^{-4} moles
C ₂ H ₄	"	traces
C ₂ H ₆	"	2.10^{-4} moles
C ₃ H ₈	"	5.10^{-5} moles
C ₄ H ₁₀	"	traces
Toluène	chromatographie de gaz	
Xylènes	"	traces (dosables à partir de 3 jours de pyrolyse à 460 °C).
Ethylbenzène	"	
Cyclohexane	"	
Cyclohexène	"	
Phénanthrène	microsublimation	traces

CHAPITRE II

PYROLYSES EN PHASE VAPEUR A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Afin de déterminer la nature de l'abondance des produits de pyrolyse formés à différentes températures, nous avons effectué des décompositions thermiques en phase vapeur en ampoules scellées contenant du biphényle purifié par distillation.

EXEMPLE DE COMPOSITION DES GAZ A 400 ET 420 °C

Durée de pyrolyse	Température	P o u r c e n t a g e					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
1 jour	400 °C	80	20	0	0	0	0
2 jours	"	78	22	0	0	0	0
3 jours	"	83	13	4	0	0	0
4 jours	"	87	13	0	0	0	0
5 jours	"	88	9	3	0	0	0
1 jour	420 °C	91,4	2,7	2,7	0	3,2	0
2 jours	"	93,2	4,5	2,3	0	0	0
3 jours	"	82,2	8,7	5,9	1,1	2,1	0
93 heures	"	71,3	11,9	9	7,8	0	0
5 jours	"	66,6	18,7	5,6	6,5	7,5	1,5
6 jours	"	67,3	27,5	2,8	1,6	0,2	0,6

Les (fig. 18, 19) traduisent la formation d'hydrogène, de méthane et d'éthane en fonction de la durée de pyrolyse à 400° et 420 °C.

Pour les pyrolyses à 430, 450 et 460 °C nous avons mesuré la quantité d'hydrogène, de benzène et de méta-triphényle ainsi que la quantité de biphényle décomposé ; ces résultats nous ont fourni les courbes 20 et 21 qui indiquent une énergie d'activation de 73 ± 3 kcal/mole pour la formation de l'hydrogène moléculaire.

A titre de comparaison, BATES a obtenu dans la pyrolyse du para-triphényle, une énergie d'activation pour la formation d'hydrogène moléculaire égale à 75 kcal/Mole et DE HALAS [2] indique 74 kcal/Mole pour l'énergie d'activation de la décomposition du biphényle, évaluée en mesurant les goudrons formés entre 400 et 470 °C.

En traçant les diagrammes d'ARRHENIUS relatifs à la disparition du biphényle et à l'apparition du benzène et du méta-triphényle 21, nous pouvons déduire une valeur proche de 64 ± 2 kcal/Mole pour la consommation de biphényle, l'imprécision étant due à la méthode d'analyse par spectrophotométrie infra-rouge.

Nous indiquons sur la même figure les courbes relatives au benzène et au méta-triphényle ;

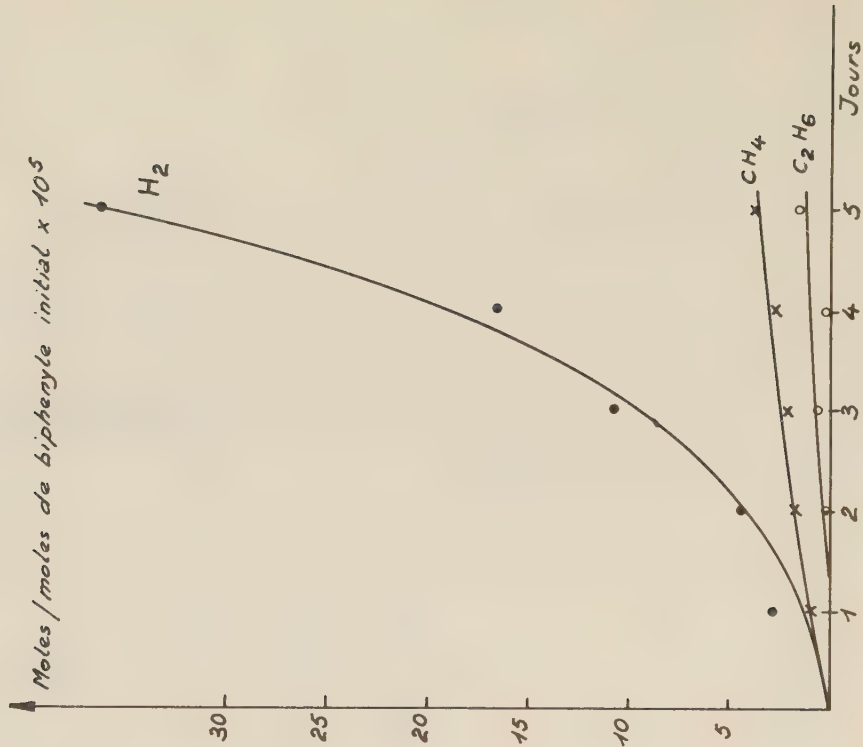


Fig. 19 - Pyrolyse à 400°C en phase vapeur.

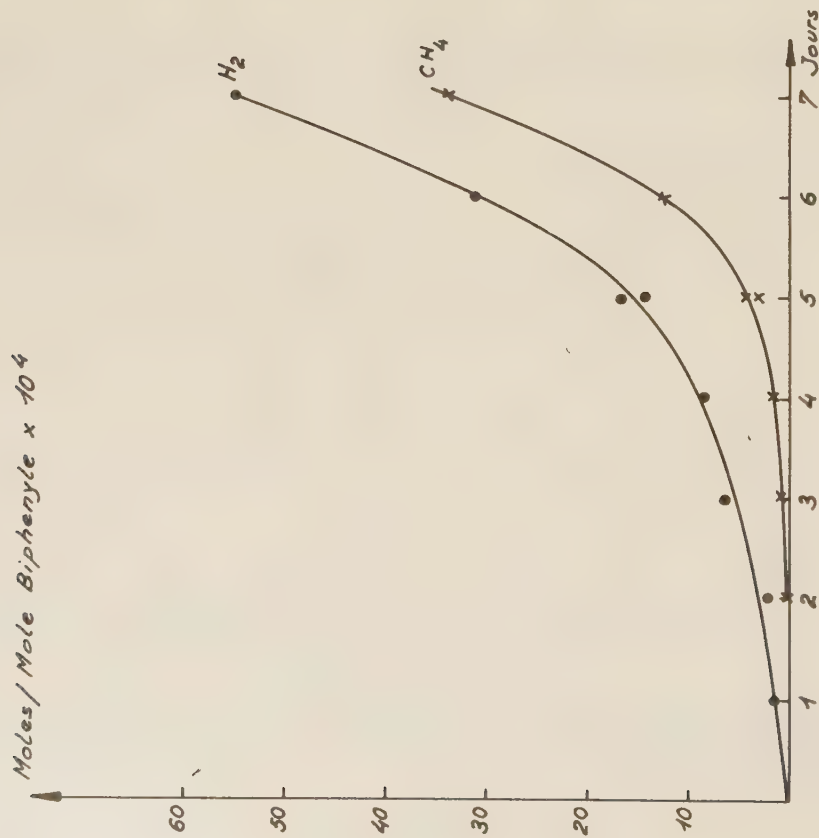


Fig. 18 - Pyrolyse à 420°C en phase vapeur.

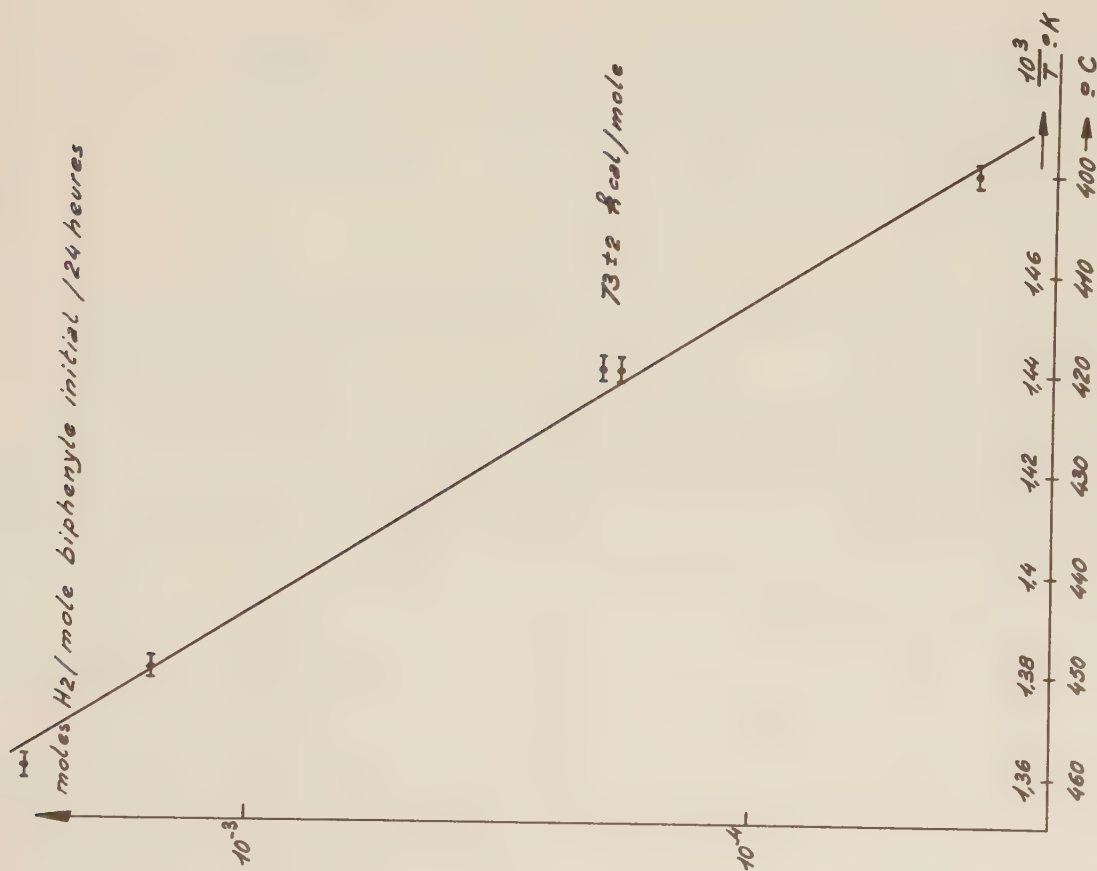


Fig. 20

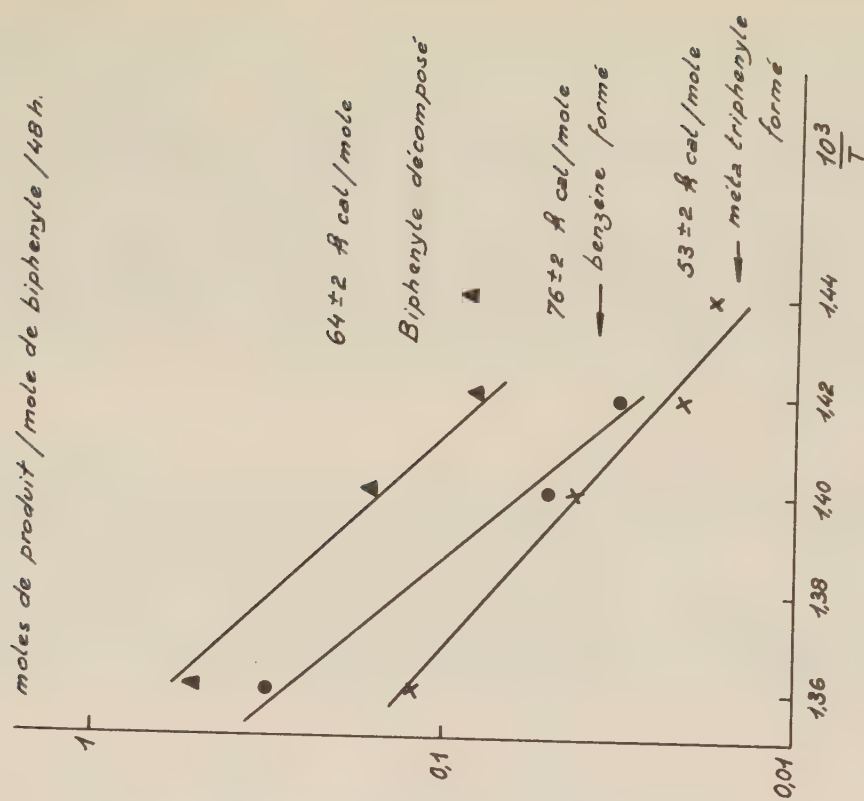


Fig. 21

les énergies d'activations correspondantes soit 76 ± 2 kcal/Mole pour le benzène et 53 ± 2 kcal/Mole pour le méta-triphényle.

Tous ces résultats ont été obtenus pour des pyrolyses en phase vapeur d'une durée de 24 heures ; une amélioration des méthodes d'analyse permettrait de déterminer les énergies d'activation des réactions de consommation du biphényle et de formation de triphényle, en utilisant des taux de décomposition plus faibles, et de serrer de plus près les mécanismes initiaux de la décomposition du biphényle.

Il serait en particulier intéressant de déterminer avec précision les énergies d'activation de la formation des produits gazeux non saturés (éthylène, propylène ...) dont la quantité détectable pour 1 heure de pyrolyse est trop voisine de la limite de sensibilité de notre méthode d'analyse par chromatographie, notre limite de détection de l'éthylène étant de $5 \cdot 10^{-7}$ moles absolues de gaz introduit.

PYROLYSE A 400 °C

Durées	Moles $\times 10^5$ /moles de biphényle		
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
1 jour	2,95	0,75	0
2 jours	4,47	1,44	0
3 jours	11	1,72	0,55
4 jours	16,4	2,68	0
5 jours	36,5	3,85	1,17
6 jours	33,7	4,2	1,24
7 jours	29	5,7	0
8 jours	21,5	10	0

PYROLYSE A 420 °C

Durées	Moles $\times 10^4$ /mole de biphényle					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
1 jour	1,86	0,0055	0,005	0	0,0065	0
2 jours	2,23	0,0108	0,005	0	0	0
3 jours	6,86	0,072	0,048	0,0096	0,017	0
96 heures	8,8	0,144	0,11	0,096	0	0
4 jours +6 heures	14,4	0,31	0,115	0,147	0,06	0
5 jours	17	0,47	0,144	0,165	0,191	0,13
6 jours	31	1,28	0,13	0,072	0,0096	0,027
7 jours	55	34	0,23	0	0	0

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DIFFÉRENCE ENTRE LA RÉACTION EN PHASE VAPEUR ET LA RÉACTION EN PHASE LIQUIDE A 460°C

Afin de nous rendre compte de la nature et de l'importance relative des réactions en phase vapeur ou en phase liquide, nous avons effectué des pyrolyses (biphényle purifié par distillation) dans des ampoules de 13,5 ml $\pm$ 0,5 ml à des taux de remplissage différents, en mesurant les rendements en gaz total, en hydrogène, en métatriphényle ou en benzène.

Nous avons porté sur la (fig. 22) la courbe représentant le rendement spécifique en hydrogène moléculaire (en moles H_2 /mole $C_{12}H_{10}$ pour une heure de pyrolyse à 460 °C) en fonction de la quantité de produit introduit dans l'ampoule de 13,5 ml, jusqu'à atteindre un taux de remplissage correspondant à la pression de vapeur saturante du biphényle dans l'ampoule. Cette courbe obéit à une loi de la forme :

$$x = Y^{1,7}$$

x = rendement spécifique mole H_2 /mole $C_{12}H_{10}$ /heure

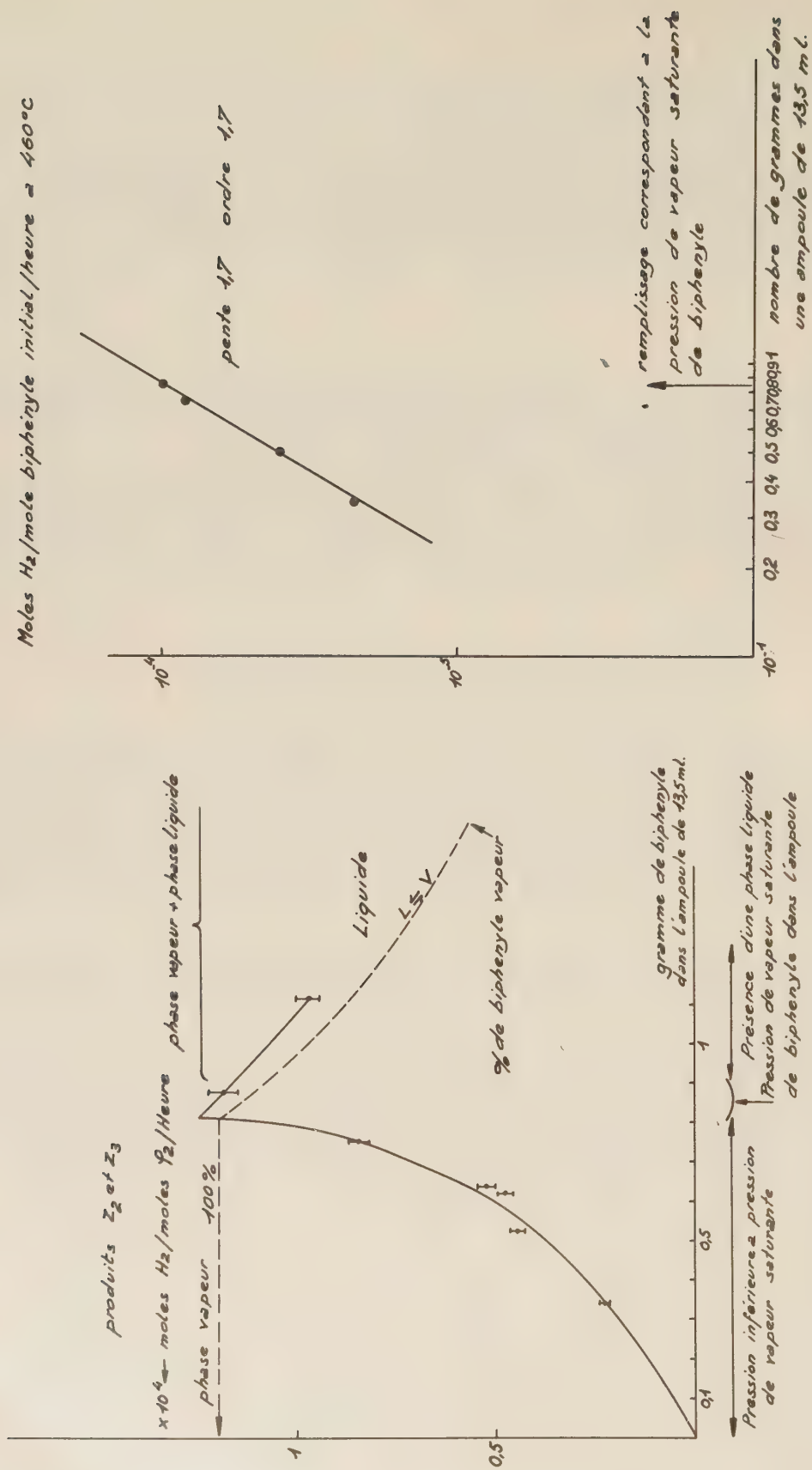
Y = grammes de $C_{12}H_{10}$ dans l'ampoule de 13,5 ml.

Cette loi a été déterminée en traçant la courbe log X en fonction de Log Y (fig. 23), la réaction de formation d'hydrogène moléculaire en phase vapeur obéit donc à une loi voisine de l'ordre 2.

Dans le cas d'une pyrolyse de plus longue durée (48 heures) nous avons tracé la même courbe que précédemment, en augmentant la quantité de biphényle dans l'ampoule jusqu'à obtenir du produit en phase liquide. Nous avons porté (fig. 24) d'une part la courbe indiquant le pourcentage de chacune des phases (biphényle à l'état de vapeur, biphényle liquide), et d'autre part le rendement spécifique en gaz (moles de gaz, par mole de biphényle initialement mis dans l'ampoule, pour 48 heures de pyrolyse).

Les (fig. 22 et 24) montrent que la formation de gaz ou d'hydrogène croît très rapidement en fonction du remplissage, le maximum étant obtenu pour le remplissage correspondant à la pression de vapeur saturante dans l'ampoule. Ces courbes décroissent ensuite à mesure que la majeure partie du produit est en phase liquide.

Les (fig. 25, 26) montrent que le rendement maximum pour la formation de métatriphényle et de benzène est atteint pour les ampoules remplies principalement de phase liquide ; cette constatation nous sera utile lorsque nous examinerons le mécanisme de formation du benzène et des triphényles chap. IV-1, V-2, car nous serons amenés à envisager un effet de cage dû à une forte concentration de molécules de biphényle autour de la paire de radicaux phényles provenant d'une coupure de la liaison C-C entre les noyaux aromatiques.



Moles gaz / Mole de biphenyle / 48h

Pyrolyse a 460°

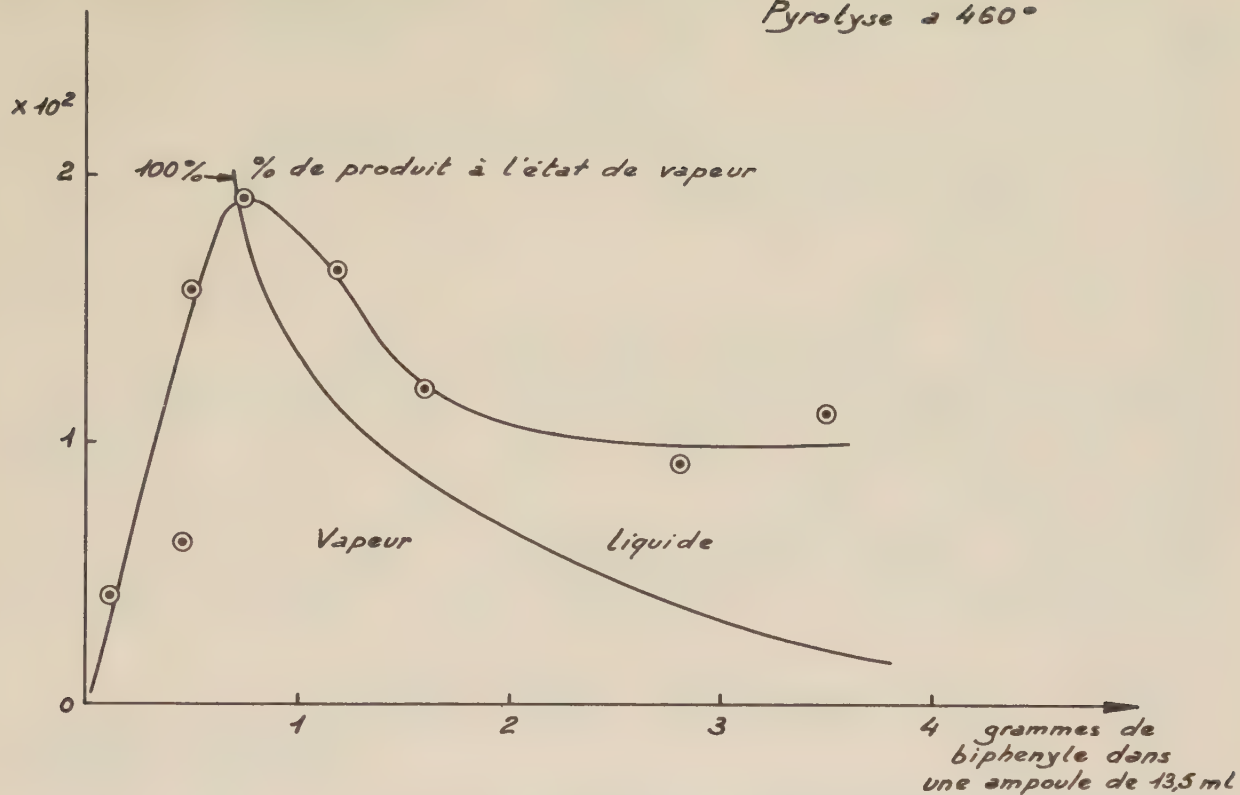


Fig. 24

Moles méta triphenyle / mole de biphenyle / 48h

Pyrolyse a 460°C

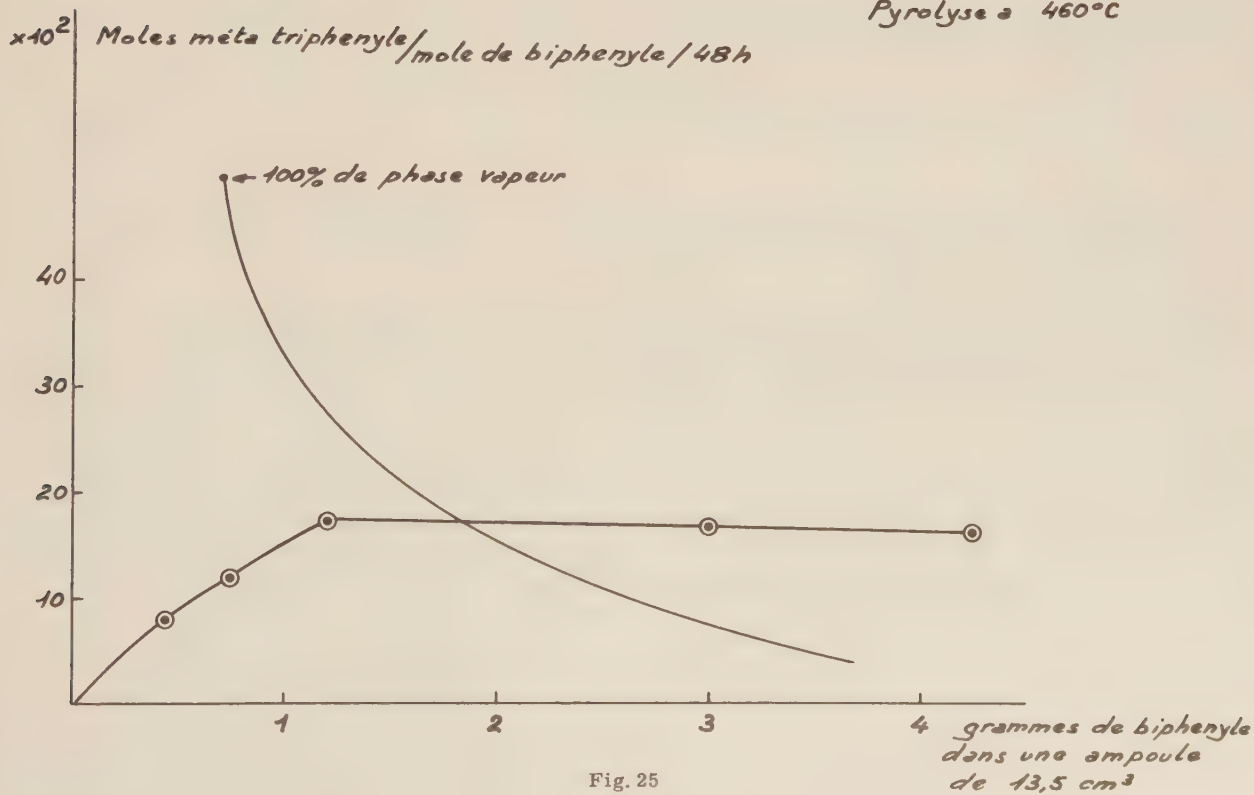


Fig. 25

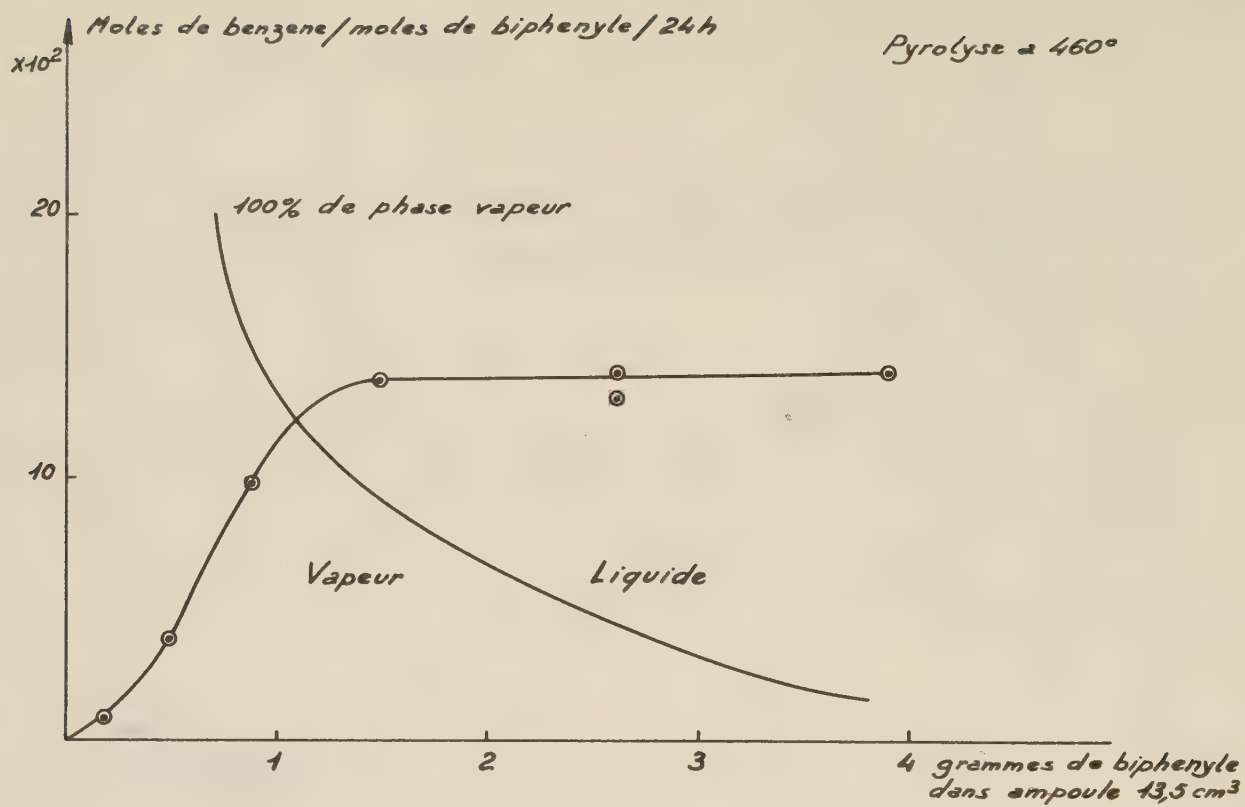


Fig. 26

CHAPITRE IV

DÉCOMPOSITION EN PHASE VAPEUR A 460°C

Nous étudions dans ce chapitre les résultats de la décomposition du biphenyle en phase vapeur à 460 °C, dans des ampoules de pyrex remplies d'une quantité de produit telle que nous ayons tout le biphenyle en phase vapeur à pression voisine de la pression de vapeur saturante à 460 °C (22 atmosphères).

Nous verrons que les principaux produits de la décomposition proviennent soit de la rupture des liaisons C-H des cycles aromatiques soit de la liaison C-C placée entre les noyaux phényles.

LADACKI et SZWARC (36) ne sont particulièrement intéressés aux valeurs des énergies des liaisons C-C et C-H dans les molécules aromatiques, ils ont tout d'abord calculé l'énergie de la liaison $\varphi-\varphi$; $\varphi = C_6H_5$ à partir des équations thermodynamiques suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta H (\varphi_2) &= 2 \Delta H (\varphi) - D (C-C) \\ 2 \Delta H (C_6H_6) &= 2 \Delta H (\varphi) + 2 \Delta (H) - 2 D (C-H)\end{aligned}$$

La valeur trouvée (110 kcal.mole⁻¹) est beaucoup plus élevée que celle déterminée expérimentalement plus récemment (37) par ces auteurs, étudiant la décomposition thermique d'hydro-carbures aromatiques bromés ($\varphi-\varphi = 103$ kcal.mole⁻¹). Cette même série d'expériences ayant donné d'autre part la valeur de la liaison $\varphi-H = 101,4$ kcal.mole⁻¹.

Citons d'autre part une valeur ancienne donnée par BROCKWAY [39] $\varphi-\varphi = 95$ kcal.mole⁻¹, déduite de la distance interatomique = 1,48 Å, ainsi qu'une valeur donnée par COTRELL [50] $\varphi-\varphi = 91$ kcal.mole⁻¹ (sans indication de la provenance).

Nous dirons en résumé que la valeur de la liaison $\varphi-\varphi$ est située entre 95 et 103 kcal.mole⁻¹, et que la liaison $\varphi-H$ mieux connue⁽¹⁾ est égale à $101,4 \pm 0,2$ kcal.mole⁻¹.

1 - ETUDE DE LA DISPARITION DU BIPHENYLE, ET DE LA FORMATION DE PRODUITS PROVENANT DE LA SOUDURE OU DE LA RUPTURE ENTRE NOYAUX PHENYLES.

A l'aide de la spectrophotométrie infrarouge nous avons mesuré la quantité de biphenyle demeurant après pyrolyse en phase vapeur à 460 °C jusqu'à un taux de décomposition de 20 %. (fig. 27).

La consommation du biphenyle se fait par diverses réactions que nous étudierons en détail dans la conclusion du chapitre V. Nous avons déterminé les quantités de benzène, méta-triphenyle et para-tétraphenyle formées au cours de la pyrolyse (fig. 28, 29, 30).

Dans le cas du para-tétraphenyle la spectrophotométrie infrarouge nous a donné des résultats assez dispersés en raison de la faible solubilité du tétraphenyle dans le sulfure de carbone d'où une courbe de formation du para-tétraphenyle assez imprécise (fig. 30), mais l'ordre de grandeur des résultats obtenus permet d'avoir une idée de la stoechiométrie des noyaux phényles.

Nous avons effectué nos bilans en choisissant comme unité le noyau phényle.

- Biphenyle = 2 noyaux
- Triphenyle = 3 noyaux
- Tétraphenyle = 4 noyaux

(1) Valeurs comprises entre 101,2 et 101,6 cal.mole⁻¹. PAULING 40, COTRELL 50.

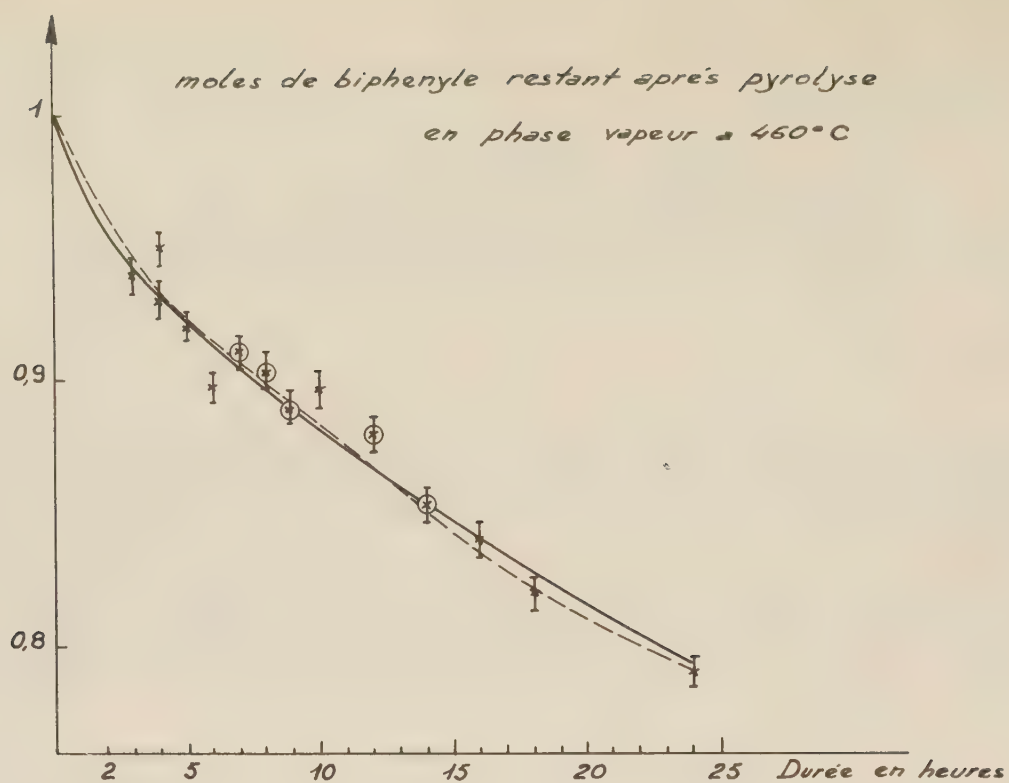


Fig. 27

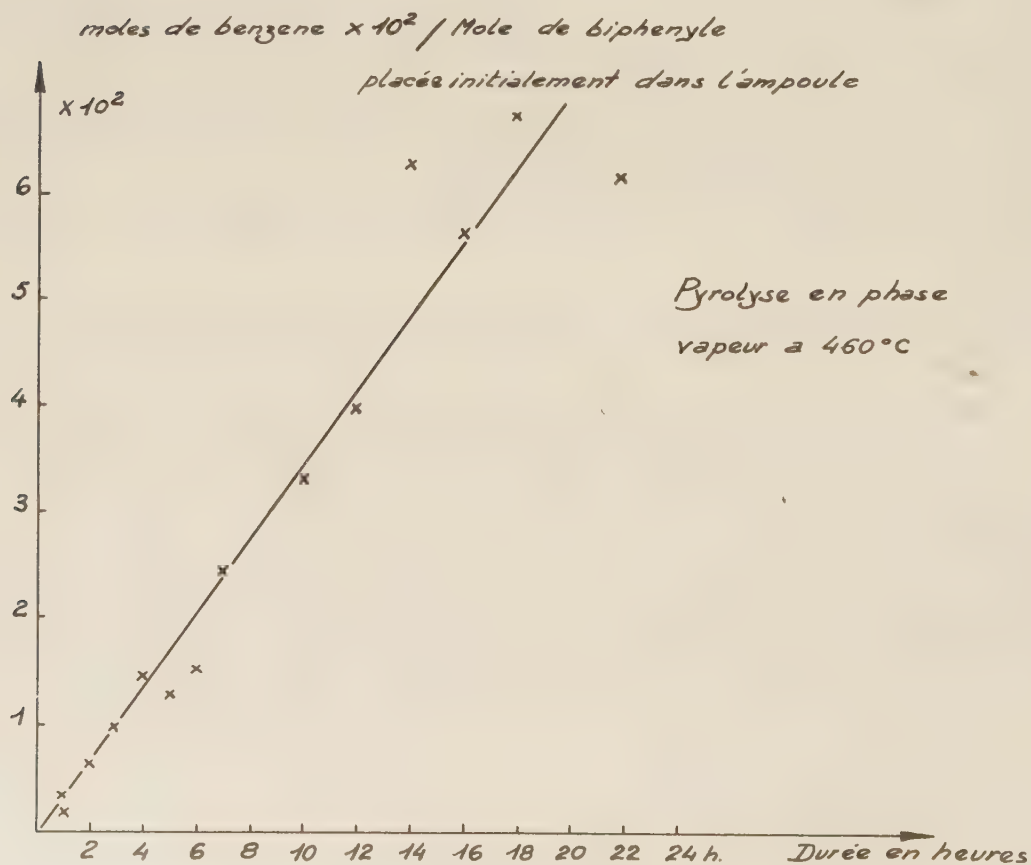


Fig. 28

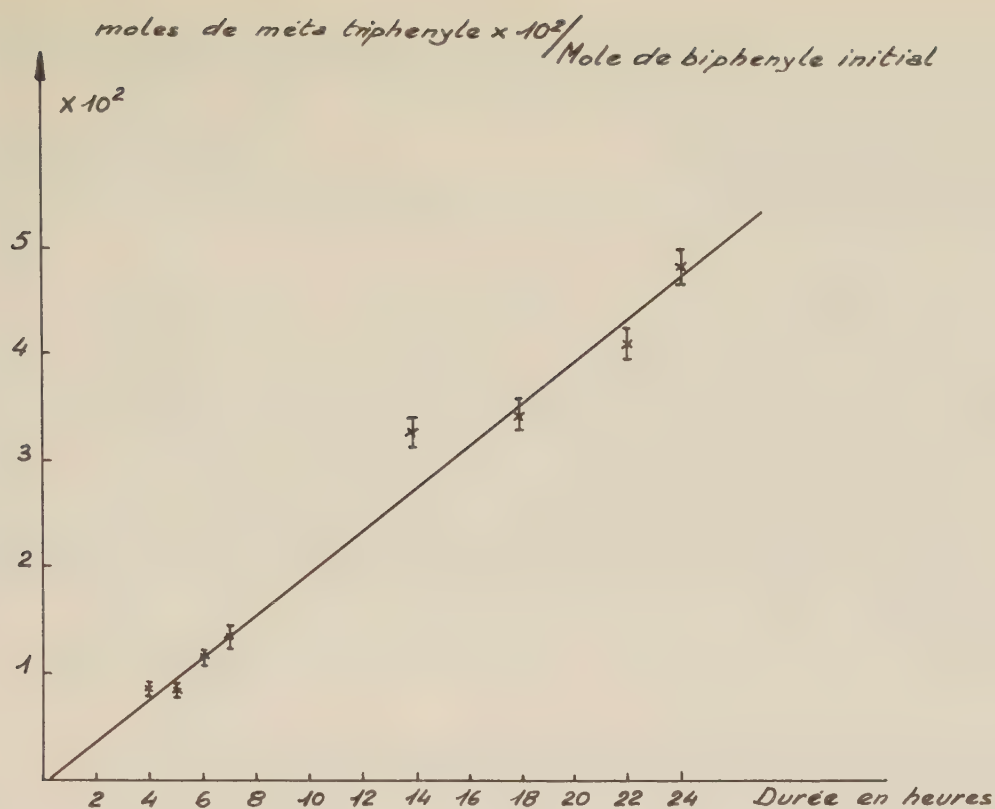


Fig. 29 - Pyrolyse en phase vapeur à 460°C.

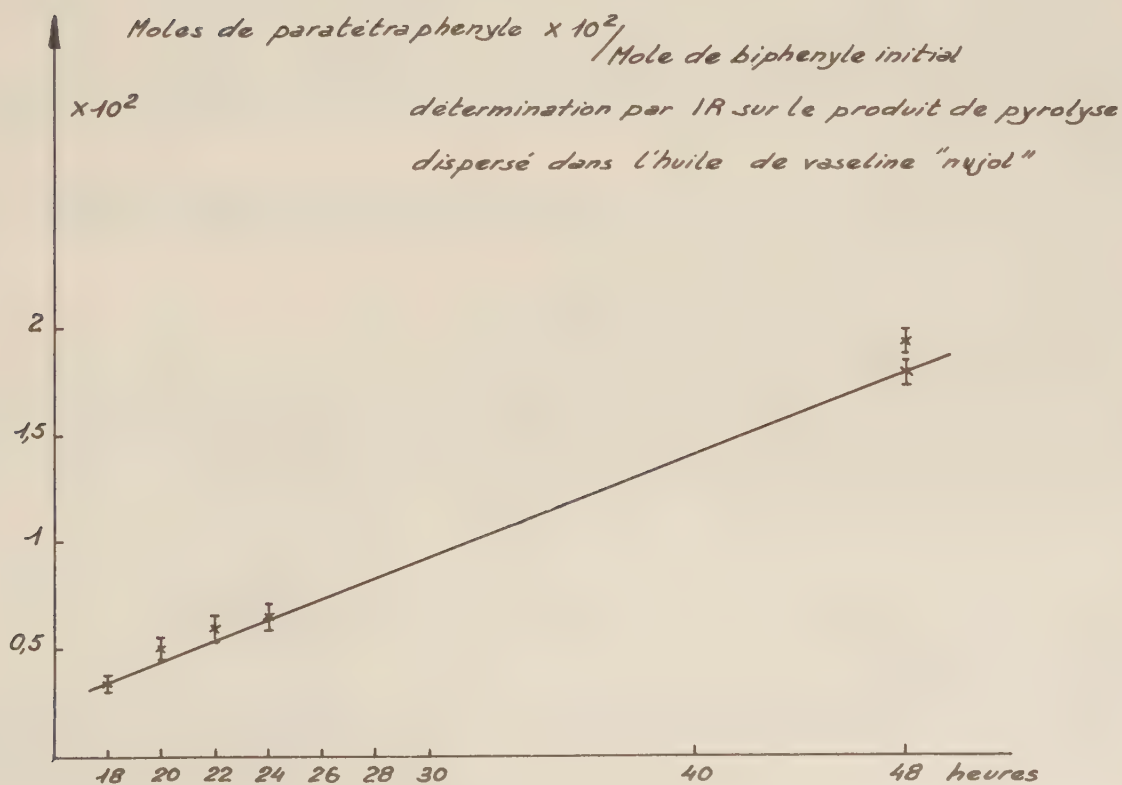


Fig. 30 - Pyrolyse en phase vapeur à 460°C.

Les bilans effectués pour des pyrolyses de 18 à 24 heures (dans la zone où la précision des méthodes de dosage est la meilleure pour les différents produits) nous ont donné les résultats suivants :

Résultats exprimés en noyaux phényles :

(Le nombre de molécules de polyphényles mesuré a été multiplié par le nombre de noyaux que possède cette molécule).

Durée	Biphényle décomposé	Benzène	Méta-triphényle	Para-tétraphényle	Bilan
18 heures	0,36	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-0,17
20 "	0,38	$7 \cdot 10^{-2}$	$12 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	-0,17
24 "	0,5	$8 \cdot 10^{-2}$	$15,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	-0,24

Nous pouvons voir sur ce bilan que 50 % du biphényle décomposé, est intervenu dans la formation des "goudrons" (polymères hydrogénés) dont nous pourrions déterminer la nature à l'aide du poids moléculaire moyen (370 ± 10 soit le poids de 5 cycles de 30 carbones et du bilan de liaisons C-H aromatiques (chap. V-4).

Nous pouvons voir d'autre part que les quantités de para-tétraphényles formées sont sensiblement 10 fois inférieures à celles des triphényles.

Modes de formation du benzène et des triphényles en phase vapeur à 460 °C.

Parmi les triphényles décelés dans les produits de pyrolyse à 460 °C l'isomère le plus abondant est le méta-triphényle (90 à 95 %), on a aussi noté la présence d'ortho et de para-triphényle, ces derniers existant en quantités difficilement mesurables pour les faibles taux de décomposition que nous avons utilisés (moins de 10 % de biphényle décomposé).

Nous avons vu (chap. III) que le benzène et les triphényles se forment plus abondamment en phase liquide qu'en phase vapeur ; nous verrons (chap. V) qu'en phase liquide le nombre de moles de benzène formées est voisin du nombre de moles de méta-triphényle, alors qu'en phase vapeur le benzène est deux fois plus abondant que les triphényles. Le rendement maximum étant obtenu en phase liquide (III) (fig. 24) il est probable que les radicaux phényles, provenant de la coupure de la liaison C-C entre les noyaux, réagissent immédiatement avec les molécules de biphényle placées aux alentours.

Si l'on considère l'action d'un radical phényle sur une molécule de biphényle on peut supposer deux sortes de réactions :

1°) Arrachement d'un hydrogène du biphényle.

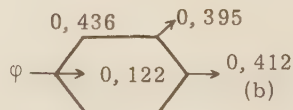
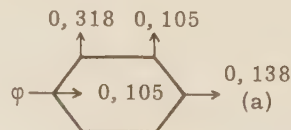
2°) Addition sur un cycle du biphényle.

PULLMAN [51] donne les indices de valences libres et les indices de liaisons mobiles, calculés soit par la méthode de mésomérie soit par la méthode des orbitales moléculaires, les valeurs données suivant les deux méthodes de calcul sont différentes, car les approximations effectuées dans les calculs sont elles-mêmes de natures différentes, néanmoins du point de vue qualitatif on peut en tirer des conclusions sur l'orientation des additions ou des substitutions.

I Indices de valences libres

a) méthode de mésomérie

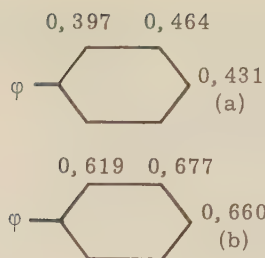
b) méthode des orbitales moléculaires



II Indices de liaisons mobiles

a) méthode de mésomérie

b) méthode des orbitales moléculaires



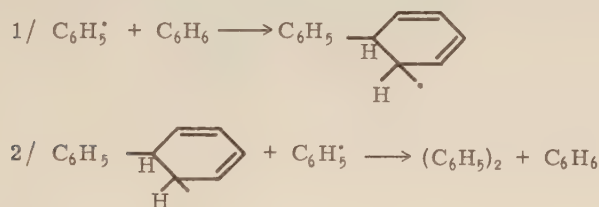
Dans le cas d'une réaction se produisant par arrachement d'hydrogène on aurait principalement les isomères o et p du triphényle comme l'indiquent les valeurs des indices de valences libres, la substitution en ortho, pouvant être limitée par des considérations stériques.

Dans le cas d'une addition d'un radical phényle sur une double liaison, les valeurs des indices de liaisons mobiles permettent d'expliquer l'existence prépondérante de l'isomère méta, (il n'est pas possible de relier les valeurs des indices aux abondances respectives des différents isomères).

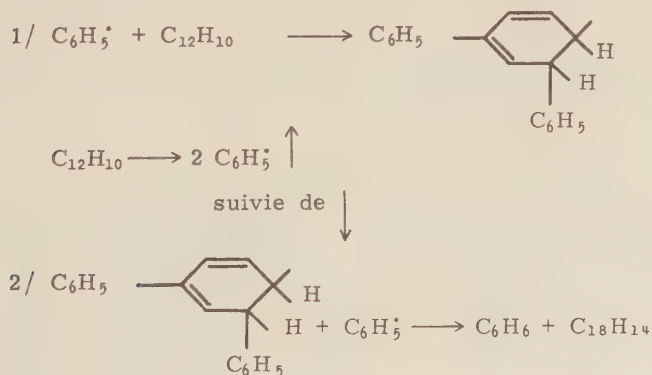
HUTCHINSON, ANDERSON et SOLOMON [43] ont trouvé les proportions suivantes des isomères du triphényle dans les produits de la radiolyse du biphenyle à 250-300 °C pour 11 % de biphenyle décomposé :

- ortho-triphényle 0
- méta-triphényle 5 %
- para-triphényle 1,8 %

En nous inspirant de la réaction des noyaux phényles sur le benzène, donnée par BARSON et BEVINGTON [24] :



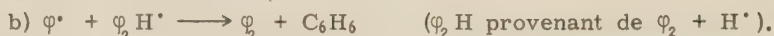
nous avons écrit l'action de deux radicaux phényles (provenant d'une coupure C-C), sur une molécule de biphenyle voisine, de la manière suivante :



Ce mécanisme est en accord avec nos résultats de pyrolyse en phase liquide (chap. V tableau 45), car il est expliqué par un effet de cage que nous obtenions des quantités voisines de benzène et de méta-triphényle.

Par contre en phase vapeur nous devons envisager d'autres réactions conduisant à une quantité de benzène supérieure à la quantité de méta-triphényle.

Ces autres réactions peuvent être :



Toutes ces réactions seront utilisées dans notre schéma général (chap. V tableau 46).

2 - DESAROMATISATION AU COURS DE LA PYROLYSE.

En nous basant sur les dosages relatifs aux quantités de biphenyle disparu et sur les produits aromatiques formés au cours de la pyrolyse, nous avons essayé de déterminer quelle était la variation du caractère aromatique de l'ensemble des produits formés au cours de la pyrolyse. Pour cela, nous avons effectué un étalonnage sur la bande d'absorption située à 3100 cm^{-1} dans le spectre infra-rouge des corps aromatiques, caractéristique de la vibration C-H aromatique, et uniquement de celle-ci [28].

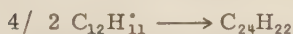
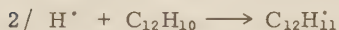
Nous avons vérifié du point de vue quantitatif que cette bande d'absorption représente bien uniquement les C-H aromatiques et que la densité optique est bien proportionnelle au nombre de C-H aromatiques quelle que soit la molécule considérée. La (fig. 31) indique les résultats obtenus en utilisant les produits suivants : - biphenyle, phenyle-cyclohexane, triphényles (o, m, p,) para-tétraphényle et nous avons vérifié que les corps aliphatiques cycliques à 6 carbones tels que le cyclohexane, le cyclohexène, le cyclohexadiène n'absorbent pas à 3100 cm^{-1} .

On constate que l'absorption à 3100 cm^{-1} , dont le nombre de liaisons C-H aromatiques, diminue au cours de la pyrolyse. La (fig. 32) indique le nombre de C-H aromatiques disparus au cours de la pyrolyse d'une mole de biphenyle à 460°C entre 6 heures et 7 jours, soit entre 10 et 50 % de décomposition. L'hydrogénation des cycles est donc apparente.

D'autre part, la disproportion entre le nombre de moles d'hydrogène moléculaire et le nombre de molécules de biphenyle décomposées vient appuyer l'idée qu'une partie des hydrogènes radicalaires formés dans la réaction :



Il semble ainsi y avoir compétition entre les réactions du type :



La réaction 3 donne naissance à de l'hydrogène moléculaire et à du para-tétraphényle.

La réaction 4 consomme l'hydrogène radicalaire pour la formation ultérieure de polyphényles hydrogénés (voir discussion chap. V).

Nous pouvons constater dans le tableau 33 que le nombre de moles de tétra-phényle est voisin du nombre de moles d'hydrogène en accord avec la réaction 3

Tableau n° 33

Durée	Moles H_2 (1)	Moles para-tétraphényle $C_{24}H_{18}$ (1)	Moles biphenyle décomposées
18 heures	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$0,35 \cdot 10^{-2}$	0,18
1 jour	$0,59 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	0,25
2 jours	$0,84 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$ $1,7 \cdot 10^{-2}$	0,33

(1) Résultats obtenus à partir de pyrolyses en phase vapeur à 460°C .

Densités optiques à 3100 cm^{-1} (C-H Aromatiques)
dans CS_2 , cuves 0,050 mm

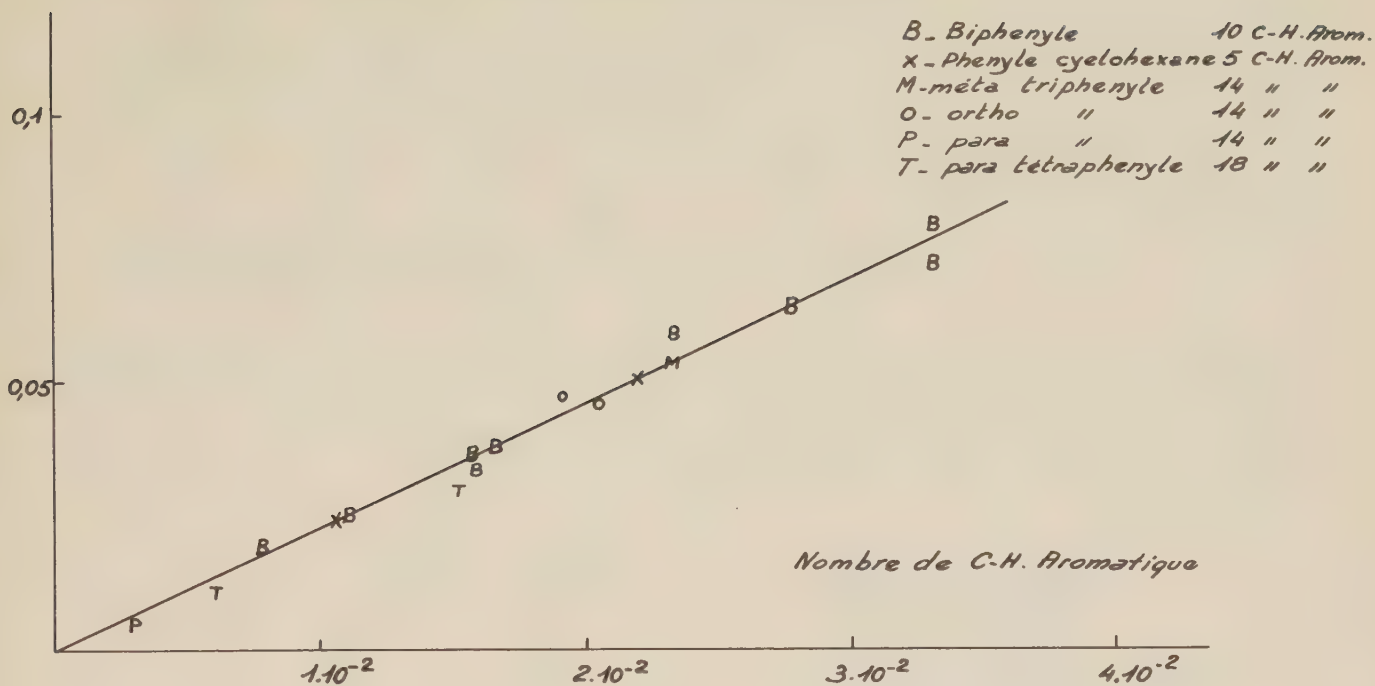


Fig. 31

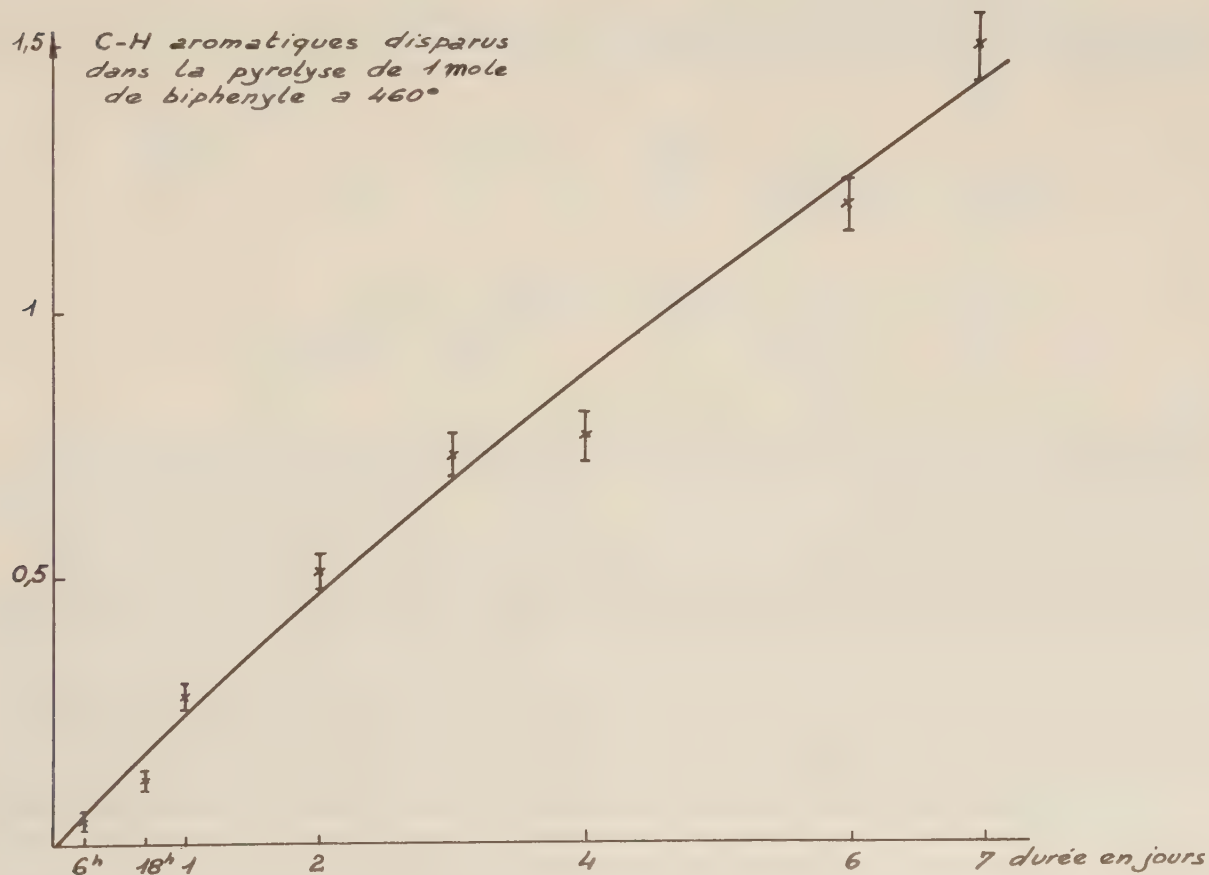


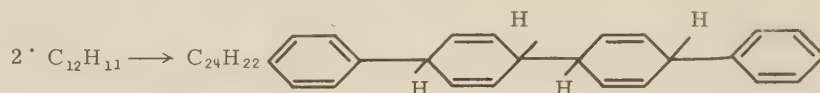
Fig. 32 - Pyrolyse en phase vapeur à 460°C.

Par contre le nombre de molécules de biphenyle décomposées est environ cinquante fois plus élevé, et la différence reste considérable même en tenant compte de la formation du benzène et des triphényles.

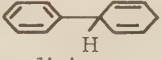
La réaction 4 paraît donc jouer un rôle notable conduisant finalement à des polyphényles hydrogénés.

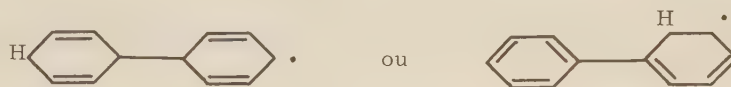
Cette constatation avait déjà été faite par de nombreux auteurs [3 à 14] étudiant la radiolyse et la pyrolyse des polyphényles (voir introduction).

Par exemple la dimérisation de $C_{12}H_{11}^{\bullet}$ conduira à la formation de 1', 4', 1'', 4'' tétrahydro-tétraphényle.



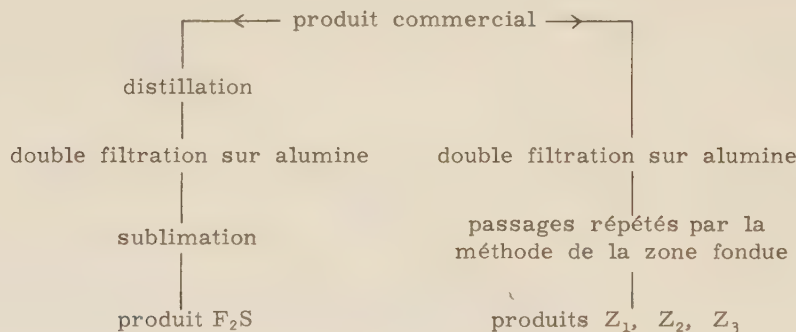
ce produit a été isolé par ODABASHYA et PETROV [14] et DETAR et LONG [13] dans les produits de la réaction du peroxyde de benzoyle avec le benzène, le mécanisme de sa formation faisant intervenir

le radical phényle cyclohexadiényle  qui est susceptible de se stabiliser par réorganisation des conjugaisons entre doubles liaisons sous les formes :



3 - ETUDE DU RENDEMENT INITIAL EN HYDROGENE MOLECULAIRE.

Comme nous l'avons signalé dans notre chapitre relatif à la purification du biphenyle (chap. I-1) nous avons varié au maximum nos procédés de purification, et nous avons cherché à obtenir par deux voies différentes des produits donnant le même rendement initial en hydrogène moléculaire.



Chaque étape nous a donné une courbe de rendement en hydrogène moléculaire : (fig. 34)

courbe (a) : biphenyle distillé deux fois sous 4 à 5 mm Hg, en provoquant la condensation d'impuretés dans le produit, par refroidissement du distillat dans l'azote liquide (un décrochement vraisemblablement dû à des impuretés est visible sur cette courbe).

courbe (b) : biphenyle distillé deux fois sous 4 à 5 mm Hg, le distillat étant recueilli à température ambiante (là encore une variation de pente peut être imputée à l'usure d'une impureté).

courbe (c) : abréviation F₂S - produit ayant été distillé comme précédemment, filtré deux fois sur alumine, et purifié par sublimation lente sous $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

Le produit F₂S nous a donné une pente moyenne de $0,87 \cdot 10^{-4}$ moles d'hydrogène par mole de biphenyle initialement placé dans l'ampoule et par heure ; il a subi toute la série des méthodes de purification et la courbe (c) ne présente pas de variation de pente importante.

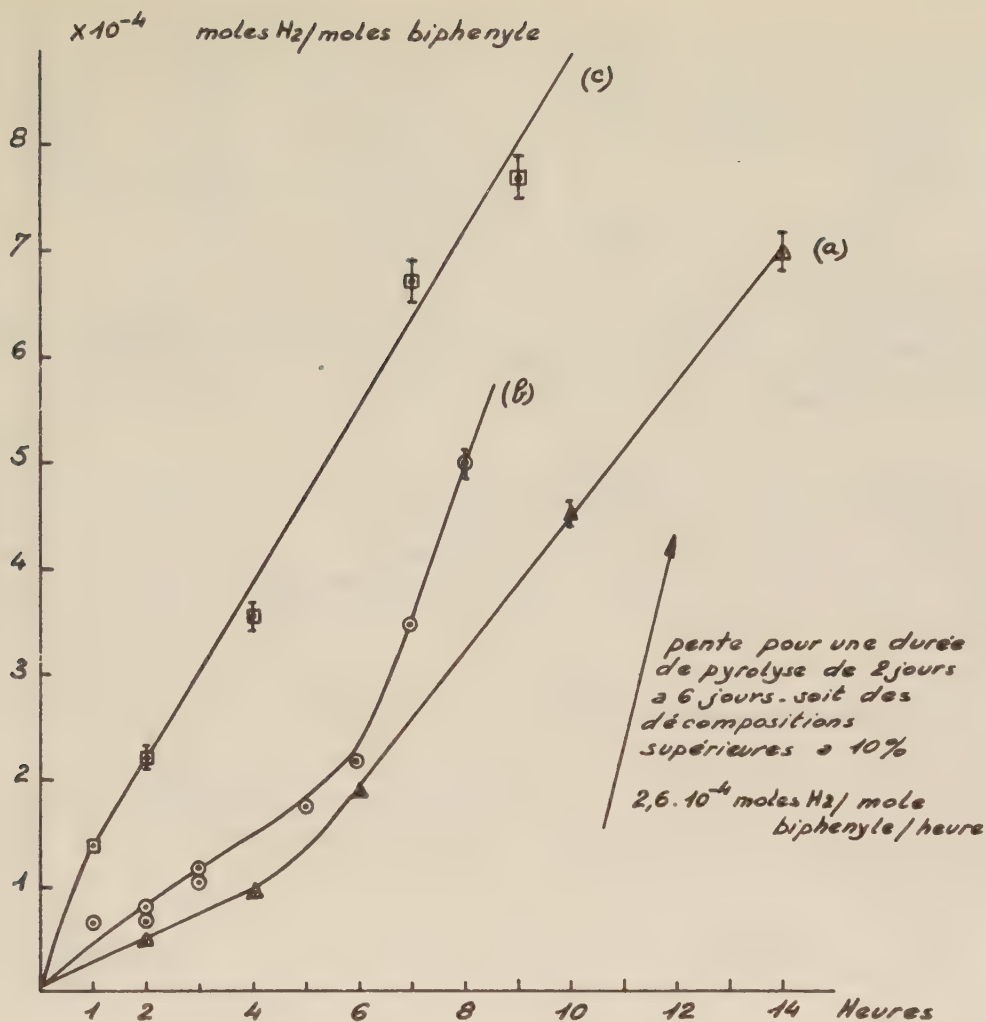


Fig. 34 - Pyrolyse en phase vapeur à 460°C.

Nous avons supposé que les variations de pente dans le rendement initial en hydrogène moléculaire étaient imputables à la présence d'impuretés inhibitrices ou au contraire produisant un dégagement d'hydrogène supplémentaire, l'absence de changement de pente constituant une présomption favorable pour la pureté du produit.

Mais l'on n'a d'assurance raisonnable de la pureté d'un produit que lorsque deux voies différentes conduisent au même résultat, c'est pourquoi nous avons cherché à obtenir une pente semblable au cas F_2S ($0,87 \cdot 10^{-4}$ moles H_2 /moles biphenyle) par des méthodes différentes et avons appliqué le procédé de purification par zone fondue.

Produits obtenus par purification par la méthode de fusion de zone.

Nous sommes partis d'un produit ayant subi deux filtrations sur alumine et sur lequel nous avons fait successivement un, puis deux, puis trois passages de la zone fondue, ce qui nous a donné trois produits F_2Z_1 , F_2Z_2 , F_2Z_3 , dont nous donnons les courbes de rendement en hydrogène sur la (fig. 35).

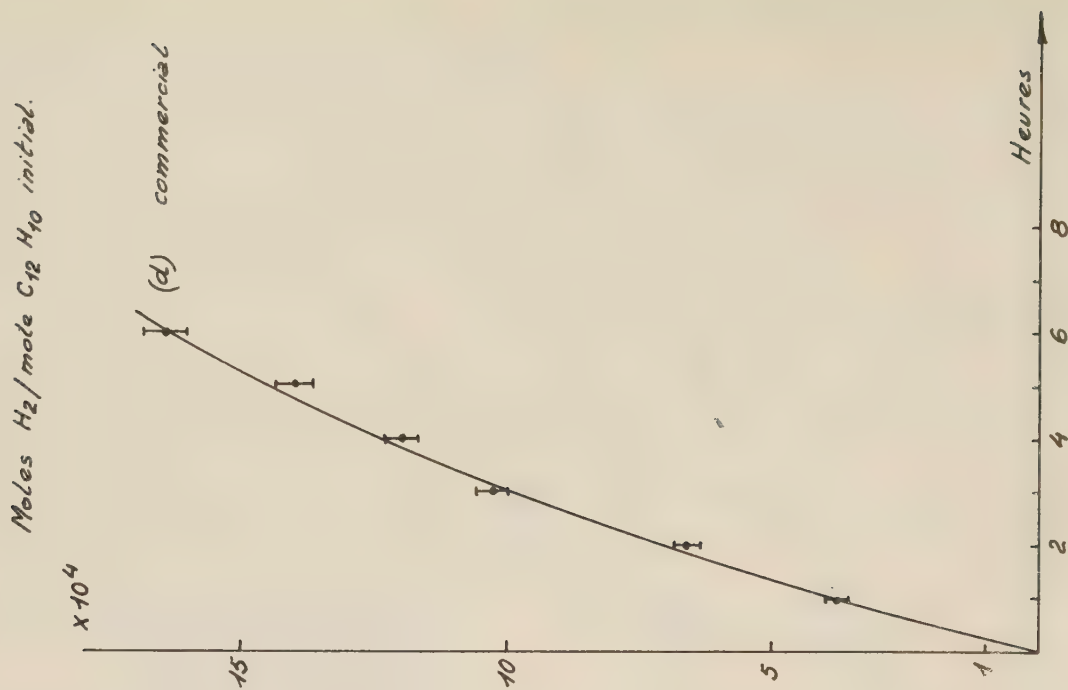


Fig. 36 - Pyrolyse en phase vapeur $460^\circ C$.

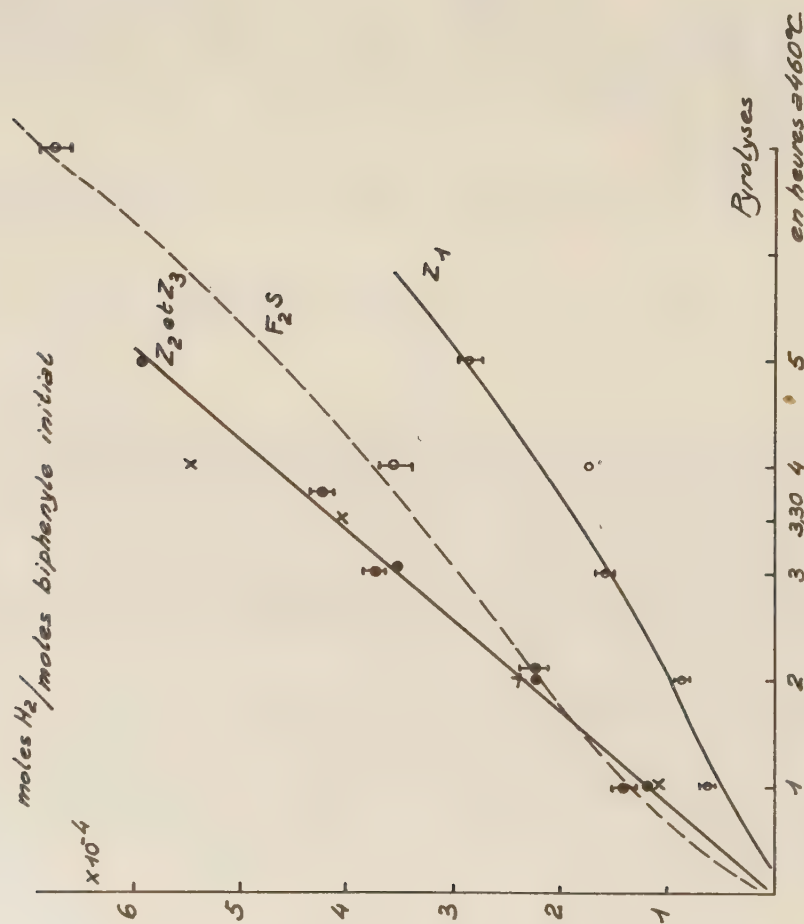


Fig. 35 - Produits provenant de la purification par la méthode de la zone fondue.

<u>Produits</u>	<u>Pentes</u>
F_2S	$0,87.10^{-4}$ moles H_2 /mole $C_{12}H_{10}$ /heure
F_2Z_1	$0,76.10^{-1}$ " "
F_2Z_2 } F_2Z_3 }	$1,15.10^{-4}$ " "
	(Identiques à 5 % près).

Nous n'avons donc pas retrouvé la concordance recherchée entre le produit F_2S et les produits provenant de la fusion de zone, mais il est intéressant de voir que dans la limite de notre méthode d'analyse de gaz, les résultats obtenus par deux ou trois passages de la zone fondue sont égaux.

Nous avons d'autre part effectué des pyrolyses dans des conditions semblables en utilisant du produit commercial.

La courbe (d) (fig. 36), nous montre que le rendement en hydrogène dans le cas du produit commercial est 3 à 4 fois supérieur à ce que nous avons obtenu dans le cas des produits purifiés (F_2S , F_2Z_1 , F_2Z_2 , F_2Z_3) ; l'examen au spectrophotomètre infrarouge d'un anneau d'impureté obtenu par passage du produit commercial dans l'appareil de fusion de zone a révélé la présence des trois isomères du triphényle et de para-tétraphényle comme impuretés principales, ainsi que la présence de groupements aliphatiques qui peuvent donner lieu en se décomposant à un dégagement d'hydrogène supplémentaire.

4 - COMPOSITION DES GAZ DE PYROLYSE A 460 °C ORIGINE DES HYDROCARBURES GAZEUX .

La composition des gaz varie peu tant qu'il s'agit de taux de décomposition inférieurs à 15 % ; seule la proportion d'éthylène est très variable.

Voici la composition des gaz obtenus dans le cas du biphenyle purifié par distillation sous vide :

<u>Durées</u>	% H_2	% CH_4	% C_2H_6	% C_2H_4	% C_3H_8
2 h	85,5	7,5	4,37	-	-
4 h	86,8	6,4	4,5	-	1,38
6 h	92,3	4,9	4,5	0,47	0,79
8 h	90	5,0	3,1	1,6	0,8
10 h	87	7,4	4,4	0,8	0,4
12 h	85,1	7,4	2,2	0,7	2,2
14 h	92	5,5	0,5	0,25	0,5
16 h	91	5,5	3,2	-	-
18 h	91	6,6	3	0,31	0,57
24 h	89,5	6,6	2,5	0,3	0,5

Nous n'avons jamais trouvé de trace d'acétylène pouvant provenir de l'éclatement d'un cycle aromatique, mais avons détecté occasionnellement des traces de butane, principalement aux taux de décomposition élevés.

Les hydrocarbures proviennent évidemment de l'ouverture des cycles et de leur destruction, mais il nous est difficile de dire par laquelle des deux hypothèses suivantes :

1/ hydrogénation d'un cycle $\rightarrow$ création d'un cycle hydrogéné à caractère aliphatique (donc moins stable) $\rightarrow$ rupture de ce cycle en fragments dont une partie peut rester attachée au cycle voisin, en donnant par exemple du toluène ou de l'éthylbenzène.

Ou par le processus inverse :

2/ ouverture directe du cycle arômétique $\longrightarrow$ hydrogénation des fragments formés.

Il est possible que ces deux cas coexistent, mais la nature des gaz (hydrocarbures saturés), l'existence de toluène et d'éthylbenzène (chap. 5-2), et l'absence constante d'acétylène nous font opter en faveur de la première hypothèse.

L'absence d'acétylène et la faible teneur des gaz en éthylène ne veulent pas dire que ces corps ne se forment pas, leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène atomique supposé se former au cours de la pyrolyse, pouvant entraîner leur consommation immédiate.

FUTRELL [29], à propos de la radiolyse en phase gazeuse d'hydrocarbures, a constaté que les hydrocarbures non saturés formés au cours de la radiolyse peuvent agir comme capteurs, en sorte que leur faible concentration stationnaire peut échapper à l'analyse.

Afin de diminuer la quantité d'hydrogène moléculaire présente dans l'ampoule au cours de la pyrolyse en phase vapeur, nous avons effectué une expérience où nous avons prélevé régulièrement la totalité des gaz formés, en laissant se poursuivre la pyrolyse.

La (fig. 37) schématise le dispositif expérimental utilisé ; il se compose d'une ampoule placée à 460 °C, reliée à une série de scellements dont l'ouverture a permis le prélèvement, toutes les 24 heures, de la totalité des gaz formés, cette partie étant chauffée dans un deuxième four à 200 °C afin d'éviter une condensation du biphényle.

La (fig. 38) et le tableau (39) résument les résultats ; on note immédiatement que la proportion des différents constituants gazeux a changé par rapport aux résultats cités au début de ce chapitre ; d'autre part les courbes de formation de C_2H_4 et de C_2H_6 montrent en effet que l'éthylène est bien un produit primaire de la décomposition, alors que l'éthane est un produit secondaire.

Sans pouvoir tirer trop de conclusions de cette expérience qui n'a pu être effectuée que sur des taux de décomposition relativement élevés (afin de rendre négligeables les durées de montée en température et de refroidissement par rapport à la durée de pyrolyse à 460 °C) nous pensons du moins en déduire que l'éthylène est un produit important dans les gaz de pyrolyse et que, si sa concentration est faible, son rôle intermédiaire n'est cependant pas négligeable.

Notre méthode d'étude de la pyrolyse en tubes scellés se prête mal à la recherche de produits intermédiaires réagissant rapidement. Un système de pyrolyse mettant le produit en contact avec les parois chaudes d'un four, pendant un temps très bref (pyrolyse en système dynamique) serait plus favorable à leur mise en évidence.

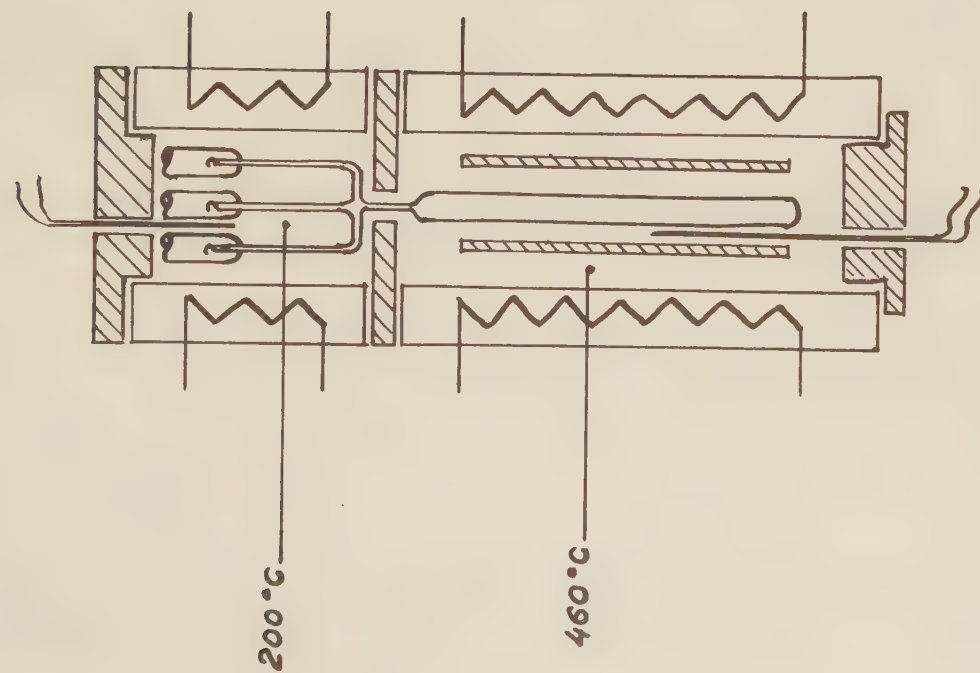


Fig. 37

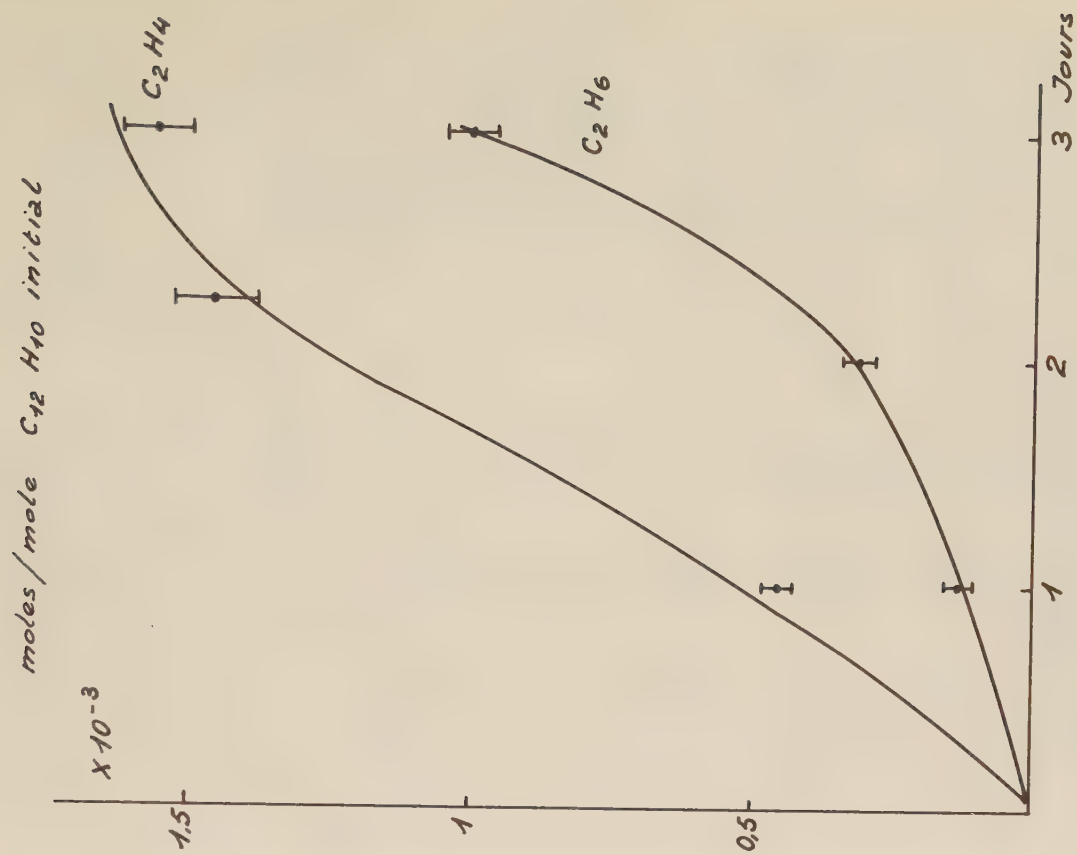


Fig. 38

Tableau 39

	gaz recueillis à chaque ouverture	ouverture 1 moles/mole $C_{12}H_{10}$	ouverture 2	ouverture 3
<u>24 heures</u>	gaz total	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$27 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
	H ₂	3,34 -	1,86 -	6,85 -
	CH ₄	0,10 -	24,2 -	0,51 -
	C ₂ H ₆	0,134 -	0,176 -	0,7 -
	C ₂ H ₄	0,46 -	1,0 -	0,066 -
	C ₃ H ₈	0	0	0,27 -
+				
Somme avec l'ouverture précédente	gaz total		$31,0 \cdot 10^{-3}$	
	H ₂		5,20 -	
	CH ₄		24,3 -	
	C ₂ H ₆		0,310 -	
<u>48 heures</u>	C ₂ H ₄		1,46 -	
	C ₃ H ₈		0	
+				+
Somme avec les ouvertures précédentes	gaz total			$3,4 \cdot 10^{-3}$
	H ₂			12,05 -
	CH ₄			24,81 -
	C ₂ H ₆			1,010 -
<u>72 heures</u>	C ₂ H ₄			1,526 -
	C ₃ H ₈			0,27 -

CHAPITRE V

DÉCOMPOSITION DE LONGUES DURÉES, EN PHASE PRINCIPALEMENT LIQUIDE A 460°C

Le but principal du travail exposé dans ce chapitre a été de comparer nos résultats avec ceux de DE HALAS [2] et ceux de BURNS et BATES [4 et 5] ; nous nous sommes donc placés dans les mêmes conditions expérimentales que ces derniers, c'est-à-dire : dans des ampoules scellées remplies principalement de biphényle en phase liquide, et à des durées de pyrolyse correspondant à des taux de décomposition supérieurs à 20 %.

Nous avons effectué des chauffages de durées prolongées, dans des ampoules remplies principalement de biphényle en phase liquide (plus de 80 %), afin d'étudier les effets de la pyrolyse dans les taux de décomposition élevés.

Après refroidissement de l'ampoule, les produits formés se séparent généralement en trois parties distinctes : les gaz, une phase liquide à odeur aromatique, et une phase solide.

Chacune de ces phases a été étudiée par des méthodes expérimentales différentes ; les gaz et les liquides par chromatographie de gaz et les solides par microsublimation ou spectrophotométrie infrarouge.

C'est en fonction de la répartition des produits de décomposition en trois phases qu'il nous a paru naturel de diviser ce chapitre en trois paragraphes :

- 1/ produits gazeux,
- 2/ produits liquides,
- 3/ produits solides.

Les taux de décomposition sont ici trop élevés (supérieurs à 20 %) pour prétendre parler de mécanismes de formation, néanmoins, chaque fois que cela est possible, nous nous interrogeons sur les méthodes de formation des différents corps rencontrés.

1 - PRODUITS GAZEUX PROVENANT DE LA DECOMPOSITION A 460 °C.

Les gaz formés par pyrolyse, à 460 °C, de biphényle purifié par distillation sous vide ont été analysés par la méthode exposée dans notre chapitre premier. Nous avons trouvé principalement : l'hydrogène, le méthane, l'éthane, moins abondamment le propane et le butane, et pas d'hydrocarbures éthyléniques.

La (fig. 41) et le tableau (40) donnent une idée de l'évolution de ces différents produits au cours de la pyrolyse entre 1 et 12 jours, soit de 20 à 60 % de décomposition du biphényle.

La (fig. 42) montre les proportions des différents produits gazeux ; il est intéressant de noter que la proportion d'hydrogène diminue au profit de la teneur en méthane dans les longues durées de décomposition.

Dans les taux aussi élevés de décomposition nous n'avons pratiquement pas vu de produits éthyléniques ou acétyléniques.

Entre 1 et 5 jours de décomposition la pente moyenne de la courbe de formation d'hydrogène moléculaire correspond à 0,025 ml H₂/g de biphényle/heure, soit $1,7 \cdot 10^{-4}$ moles H₂/mole de biphényle introduit dans l'ampoule/heure, ce qui est très supérieur à ce que nous avons trouvé (chap. IV) dans le cas de faibles taux de décomposition en phase vapeur (maximum $1,15 \cdot 10^{-4}$ moles/mole). Ceci n'a rien d'étonnant car les quantités de benzène, triphényles et autres produits formés (comme nous

le verrons au paragraphe 3), sont suffisamment élevées pour envisager un effet direct de la pyrolyse sur ces produits, et le biphenyle utilisé avait été simplement purifié par deux distillations sous vide.

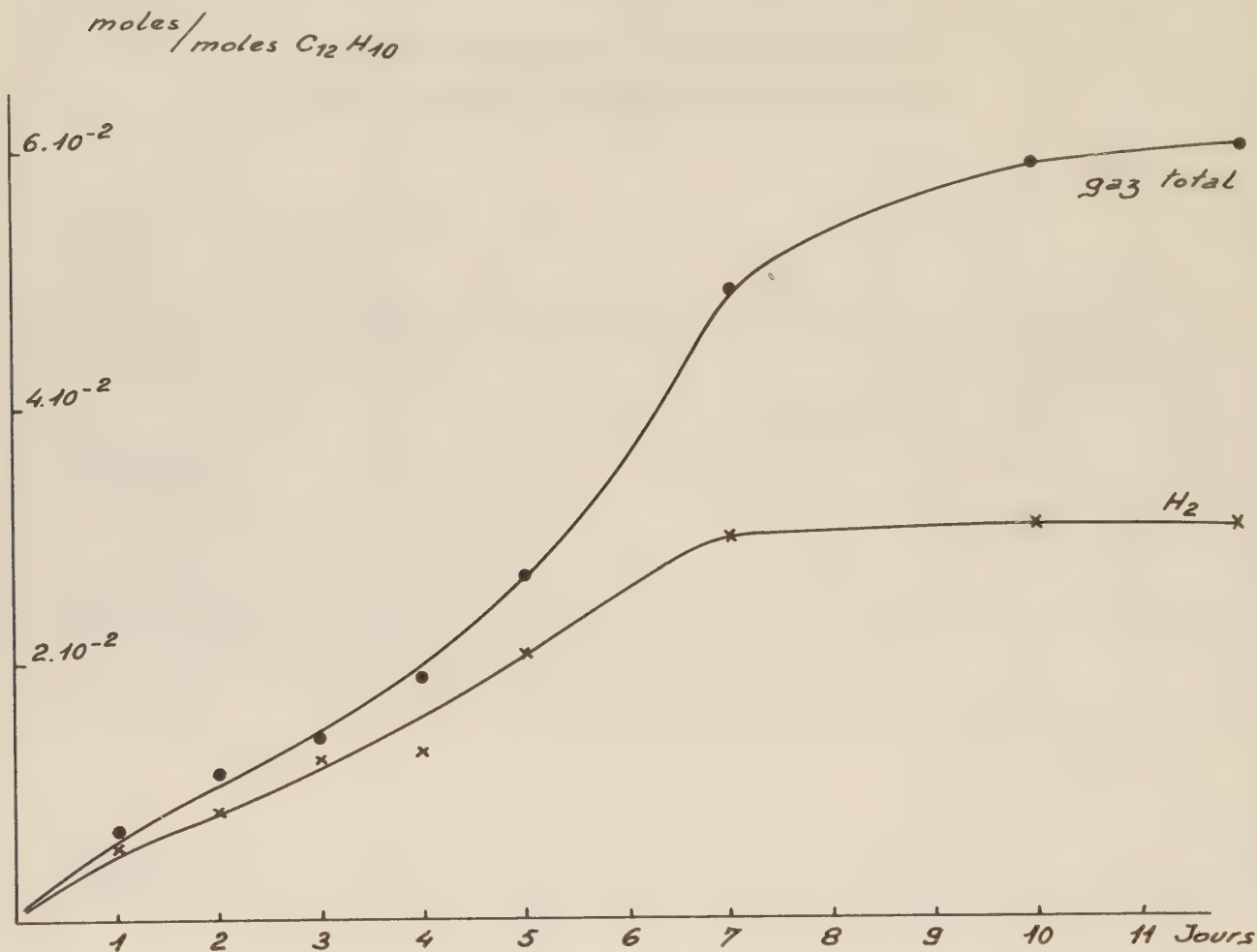


Fig. 41 - Pyrolyse en phase liquide à 460°C.

2 - NATURE DE PRODUITS LIQUIDES.

Au cours de la pyrolyse à 460 °C du biphenyle, il se forme une phase liquide incolore à caractère aromatique pouvant contenir : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, cyclohexène et cyclohexane.

Le benzène existe dans le produit liquide dès les débuts de la décomposition (IV-1) ; le toluène, l'éthylbenzène, le cyclohexène, le cyclohexane et les xylènes apparaissent au fur et à mesure que la décomposition s'avance [25].

La présence d'éthylbenzène et de toluène peut être considérée comme étant le résultat de la destruction partielle d'un des noyaux du biphenyle préalablement hydrogéné [25].

Il est en effet fréquent de voir que l'hydrogénation des hydrocarbures poly-aromatiques (naphtalène par exemple) commence et se poursuit sur le même noyau ; cette propriété permet la préparation de la tétraline et du phényl-cyclohexane [26]. D'autre part il est connu que les cycles aromatiques sont beaucoup plus stables que les cycles éthyléniques ou que les cycles saturés correspondants.

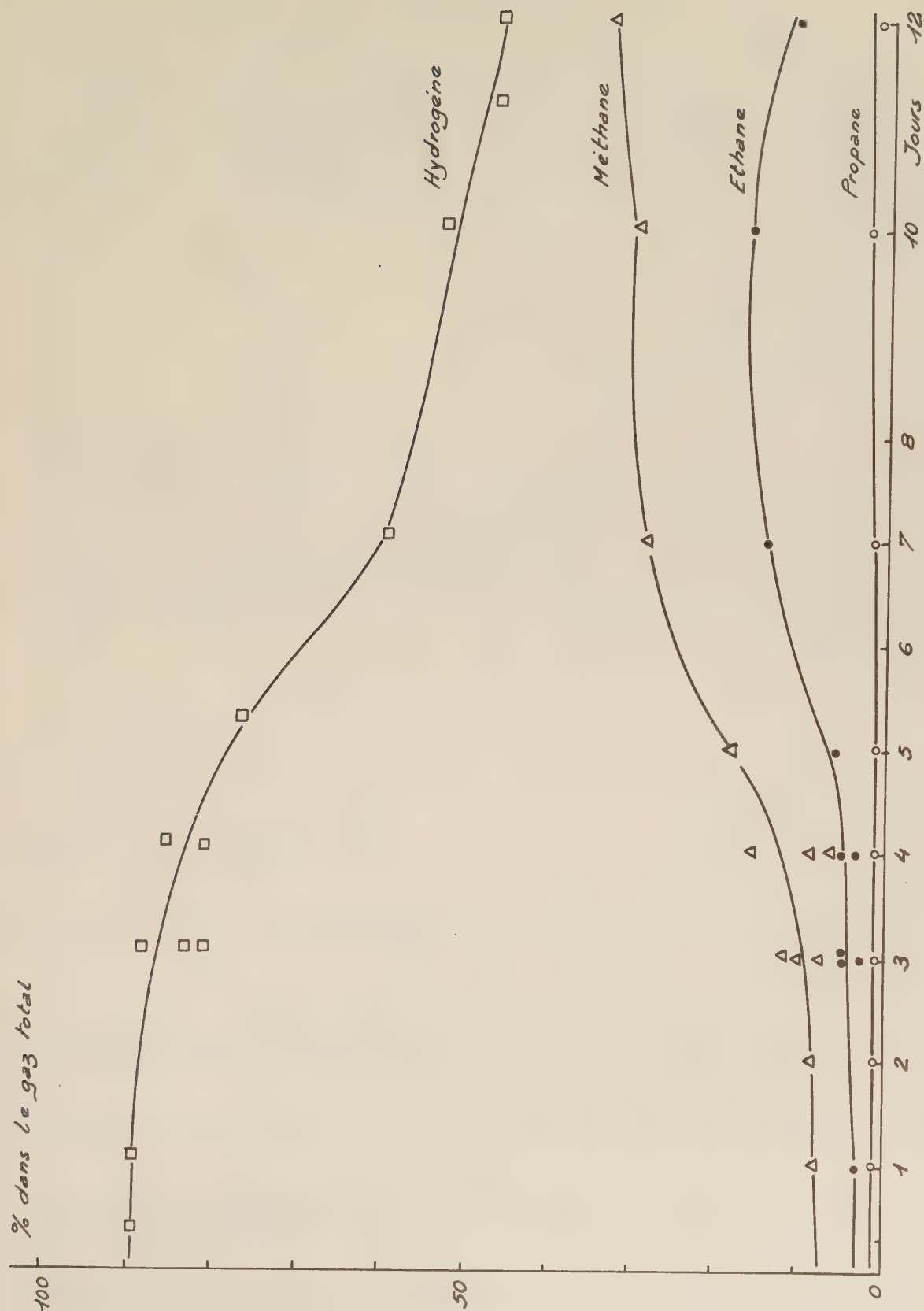


Fig. 42 - Pyrolyse du biphenyle à 460°C.

Tableau 40

EVOLUTION DES GAZ - PYROLYSE EN PHASE LIQUIDE A 460 °C

Durée	Gaz total moles/mole C ₁₂ H ₁₀	H ₂ moles/mole C ₁₂ H ₁₀	CH ₄ moles/mole C ₁₂ H ₁₀	C ₂ H ₄ moles/mole C ₁₂ H ₁₀	C ₂ H ₆ moles/mole C ₁₂ H ₁₀	C ₃ H ₈ moles/mole C ₁₂ H ₁₀
1 jour	0,67 . 10 ⁻²	0,59 . 10 ⁻²	0,575 . 10 ⁻³	0	1,95 . 10 ⁻⁴	0,051 . 10 ⁻⁴
2 jours	1,15 . 10 ⁻²	0,845 . 10 ⁻²	1,85 . 10 ⁻³	0,37 . 10 ⁻³	1,0 . 10 ⁻⁴	0,14 . 10 ⁻⁴
3 jours	1,42 . 10 ⁻²	1,27 . 10 ⁻²	1,02 . 10 ⁻³	0	4,6 . 10 ⁻⁴	0,65 . 10 ⁻⁴
4 jours	1,375 . 10 ⁻²	1,24 . 10 ⁻²	0,86 . 10 ⁻³	0	4,3 . 10 ⁻⁴	0,34 . 10 ⁻⁴
5 jours	2,68 . 10 ⁻²	2,09 . 10 ⁻²	5,26 . 10 ⁻³	0	1,31 . 10 ⁻⁴	0,8 . 10 ⁻⁴
7 jours	4,87 . 10 ⁻²	2,92 . 10 ⁻²	13,8 . 10 ⁻³	0	7,9 . 10 ⁻⁴	0,63 . 10 ⁻⁴
10 jours	5,84 . 10 ⁻²	3,2 . 10 ⁻²	17,3 . 10 ⁻³	0	9,6 . 10 ⁻⁴	1,0 . 10 ⁻⁴
12 jours	5,95 . 10 ⁻²	3,1 . 10 ⁻²	20,2 . 10 ⁻³	0	7,0 . 10 ⁻⁴	1,28 . 10 ⁻⁴

La stabilité diminuée du fait de la disparition de la résonance du cycle aromatique facilite son ouverture et une partie en peut demeurer fixée à l'autre noyau en donnant un alkylbenzène [25].

De même l'existence, parmi les produits de la pyrolyse, de cyclohexane et de cyclohexène peut s'expliquer par une hydrogénation partielle ou totale du cycle aromatique [27].

Il est intéressant de voir que les xylènes ne peuvent pas venir d'une décomposition directe du biphenyle, c'est pourquoi ils apparaissent seulement lorsque la décomposition est très avancée. Ils peuvent provenir :

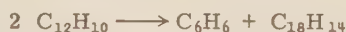
- 1/ des triphényles qui se sont formés au début,
- 2/ par fixation de radicaux méthyle sur le toluène ou le benzène [21, 22].

3 - PRODUITS DECOUVERTS DANS LA PHASE SOLIDE PROVENANT DE LA DECOMPOSITION.

Nous citerons dans un ordre correspondant à leur abondance : le biphenyle non détruit, les triphényles (principalement l'isomère méta et des traces d'ortho et de para), le para-tétraphényle, et des traces de phénanthrène.

La décomposition du biphenyle est très rapide dans les quatre premiers jours de la pyrolyse et la courbe de décomposition atteint rapidement une asymptote correspondant à 60 à 70 % de décomposition (fig. 44).

A propos du benzène et des triphényles, nous avons suggéré dans notre chapitre IV-1 que ces deux molécules se formaient dans une cage suivant la réaction globale :



Nous pouvons voir sur la (fig. 44) que le nombre de molécules de benzène et de méta-triphenyle formés est voisin pendant les quatre premiers jours, et, comme la réaction a lieu, ici, en phase liquide, nous y voyons une confirmation de l'idée précédemment citée (IV-1).

La courbe de formation du méta-triphenyle atteint un palier au-delà de quatre jours (55 % de décomposition), ceci étant vraisemblablement dû à la pyrolyse directe des triphényles préalablement formés.

Le para-tétraphényle mesuré par spectroscopie infra-rouge avec une imprécision de $\pm 5\%$ est donné ici à titre indicatif ; pendant les quatre premiers jours de décomposition, le nombre de molécules formées est grossièrement le vingtième du nombre de molécules de benzène et de triphényles.

Malgré les taux de décomposition élevés et l'imprécision de la méthode de dosage par spectrophotométrie infra-rouge (voir chap. I), nous avons effectué un bilan moléculaire où nous avons exprimé les résultats en noyaux phényles :

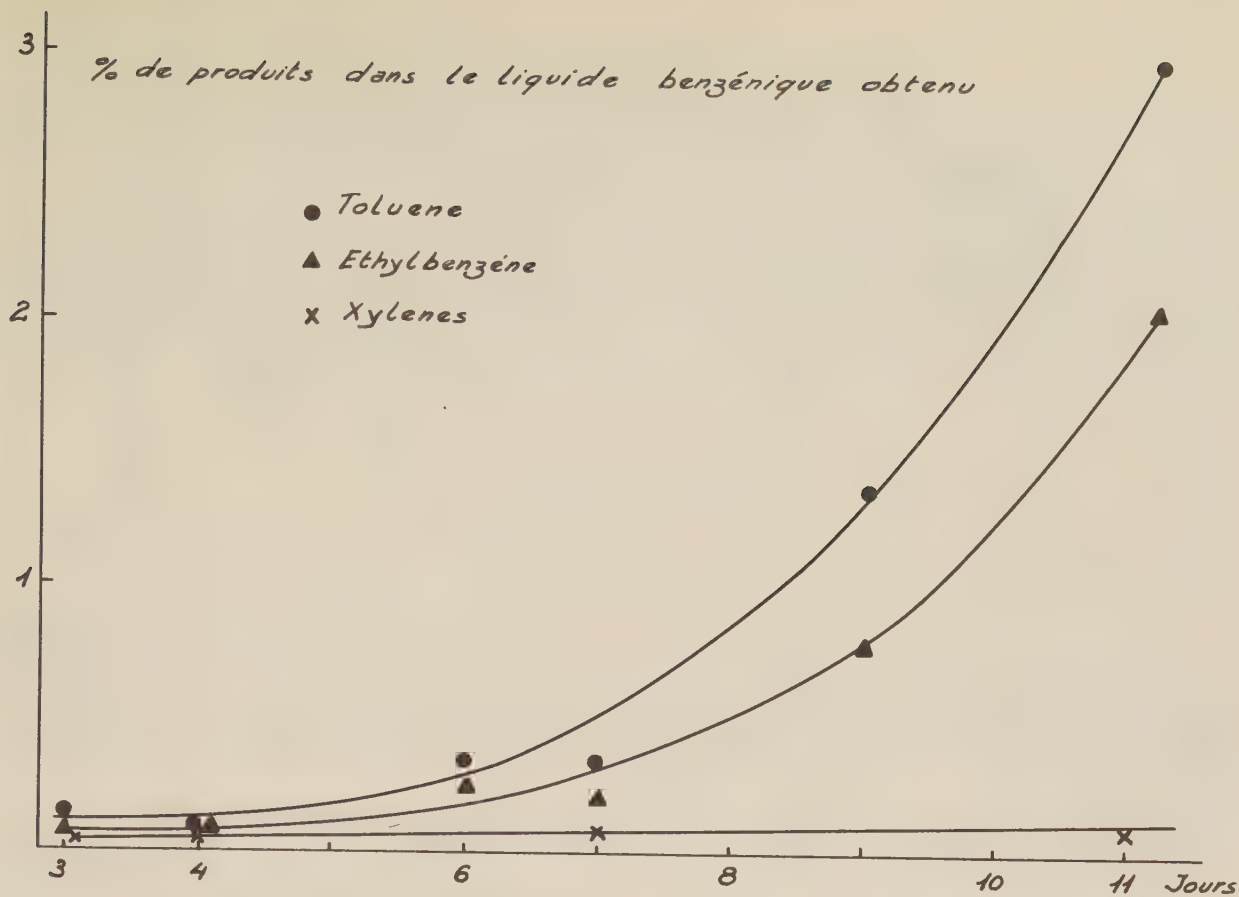


Fig. 43

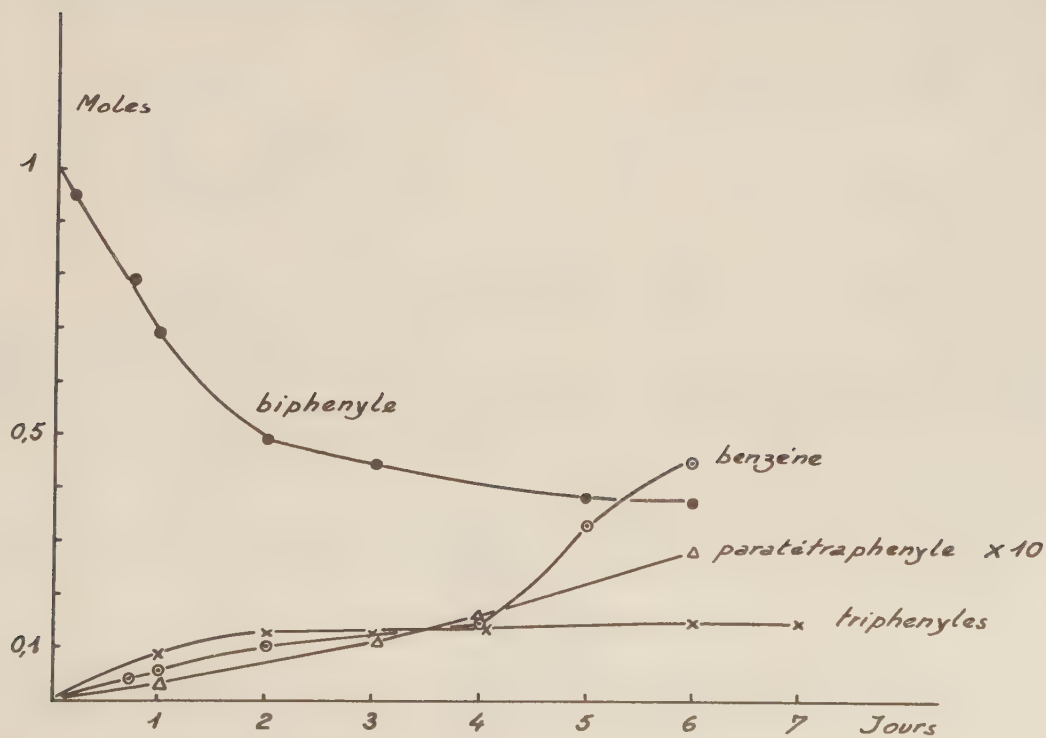


Fig. 44 - Produits formés lors de la décomposition de 1 mole de biphenyle à 460°C en phase liquide analyse dans l'infra-rouge, les produits étant en solution dans CS₂ en cuves de 0,050 mm.

BILAN EXPRIME EN NOYAUX PHENYLES (C H)

Durée en jours	Quantité totale de produit disparu	Quantité totale de produits formés à la fin de la pyrolyse			
	Biphényle ϕ_2	Méta-triphényle ϕ_3	Benzène ϕ_1	Para-tétraphényle ϕ_4	Différence exprimée en ϕ
1	0,6	0,24	0,05	0,01	-0,3
2	1,0	0,38	0,1	0,03	-0,48
3	1,1	0,38	0,1	0,05	-0,57
4	1,2	0,45	0,15	0,064	-0,53
6	1,28 à 1,3	0,45	0,45	0,088	-0,30

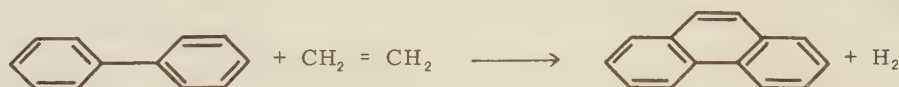
NB : L'indice ajouté à ϕ indique le nombre de noyaux phényles.

On peut remarquer que la différence dans le bilan représente 50 % du biphényle consommé, ce que nous avons déjà vu dans les décompositions de courtes durées (IV-1). Nous pensons que l'explication par formation de polymères hydrogénés (IV-2) est encore applicable ici. Le dosage des liaisons C-H aromatiques nous ayant montré l'intervention d'hydrogénations pour des pyrolyses de 1 à 6 jours (IV-2) nous pouvons donc penser à l'existence de polymères hydrogénés dans les goudrons, ceux-ci représentant 50 % du biphényle décomposé.

La fraction de polyphényles non identifiés possède un poids moléculaire moyen de 370 ± 10 , ce qui correspond au poids moléculaire de 5 noyaux de 6 carbones.

Dans les goudrons provenant de la pyrolyse à 460°C laissant subsister moins de 50 % du biphényle initial, nous avons isolé par microsublimation un corps faiblement coloré en jaune et ayant un point de fusion situé entre 100 et 110°C ; il s'agit vraisemblablement de phénanthrène impur. La concordance avec les maximum d'absorption du phénanthrène dans l'ultra-violet nous permet de confirmer cette hypothèse.

Il serait formé par la réaction :



D'après les indications de BACHMAN [30] cette réaction se produirait : à des températures voisines de celles auxquelles nous pratiquons nos décompositions (400 à 500°C).

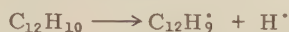
De même à propos de la décomposition en pile de triphényles KEEN [31] signale la présence de triphényle et d'aryltriphénylènes dont l'origine peut s'expliquer par une réaction de cyclo-déhydrogénation comparable à celle qu'indiquent DEAN et MEIL [32] dans le cas de l'ortho-triphényle, donnant lieu à formation d'hydrogène et de triphénylène (voir schéma ci-dessous), en présence de sodium et de chlorure d'aluminium à 200°C ou à 490°C sur charbon de bois imprégné de platine et de palladium avec un rendement de 63 %.



4 - DISCUSSION DES REACTIONS ENVISAGEABLES.

Réactions de l'hydrogène atomique formé avec les molécules de biphenyle.

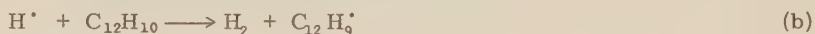
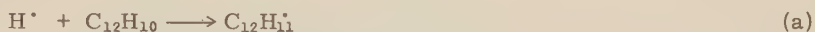
L'hydrogène atomique formé dans la réaction :



pourra réagir de diverses manières conduisant soit à de l'hydrogène moléculaire soit à des polyphényles hydrogénés.

BURR, en collaboration avec SCARBOROUGH, STRONG, AKAWIE et MEYER [44] a comparé les différentes réactions proposées antérieurement.

Elles se résument par :



En général la réaction (b) est considérée comme peu probable.

Ainsi PHUNG et BURTON [45] n'ont pas trouvé de HD dans la radiolyse du benzène dans l'eau lourde ou de C_6D_6 dans l'eau légère.

D'autre part, BURR et STRONG [46] ont montré combien le benzène ou les hydrocarbures aromatiques pouvaient jouer un rôle capteur important sur le $G(H_2)^{(1)}$ du cyclohexane.

PATRICK et BURTON [47] ont considéré, dans le cas de la chimie sous radiations du benzène, la réaction $H^{\cdot} + ArH \longrightarrow ArH_2^{\cdot}$ analogue à la réaction (a).

Pour ces raisons nous avons surtout retenu la réaction (a) dans le mécanisme d'ensemble proposé au tableau 46, cette réaction nous permet en particulier d'expliquer la formation de produits hydrogénés.

Formation d'hydrogène moléculaire.

La réaction (b) étant considérée comme peu importante il est nécessaire de trouver un mécanisme expliquant la formation d'hydrogène moléculaire.

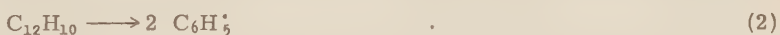
BURR [33, 34, 35] rejette l'hypothèse d'une dimérisation de l'hydrogène atomique $H^{\cdot} + H^{\cdot} \longrightarrow H_2(c)$, en raison de l'efficacité de la réaction (a).

Le même auteur imagine par ailleurs une réaction bimoléculaire entre une molécule de biphenyle excitée et une autre molécule dans l'état fondamental, mais il déclare ne pas posséder suffisamment de facteurs pour conclure sur ce point.

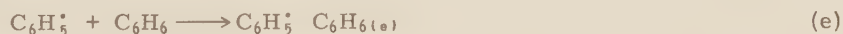
Ayant constaté l'égalité entre les abondances de $C_{24}H_{18}$ et de H_2 nous proposons la réaction $C_{12}H_9^{\cdot} + C_{12}H_{11}^{\cdot} \longrightarrow C_{24}H_{18} + H_2$ (d) faisant intervenir le radical $C_{12}H_{11}^{\cdot}$ formé dans la réaction (a) et le radical biphenylique formé dans la réaction initiale (1).

Réactions des radicaux phényles.

Les produits de pyrolyse possédant un nombre impair de noyaux dérivent nécessairement d'une coupure entre les cycles :



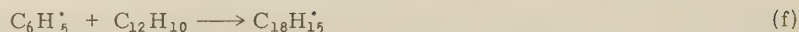
Les radicaux phényles produits peuvent se recombinaient suivant la réaction $2 C_6H_5^{\cdot} \longrightarrow C_{12}H_{10}$, des expériences effectuées par décomposition du peroxyde de benzofle [48] ou de plomb tétraphényle $Pb(C_6H_5)_4$ [49] ont montré l'importance de réactions telles que :



D'autre part, pour les mêmes raisons que dans le cas de l'action d'hydrogène atomique, la réaction $C_6H_5^{\cdot} + ArH \longrightarrow C_6H_6 + Ar^{\cdot}$ est considérée comme très improbable.

(1) $G(H_2)$ = nombre de molécules H_2 formées/100eV.

Nous avons retenu dans notre schéma la réaction :

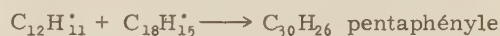
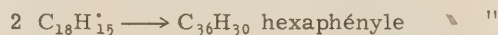


semblable à (e) et conduisant aux polyphényles hydrogénés.

Formation des polyphényles hydrogénés.

Nous avons déterminé le poids moléculaire des "goudrons" (polyphényles d'ordre supérieur au égal à 4 noyaux) par ébulliométrie ; il est égal à 370 ± 10 , ce qui correspond sensiblement à 5 noyaux de 6 carbones.

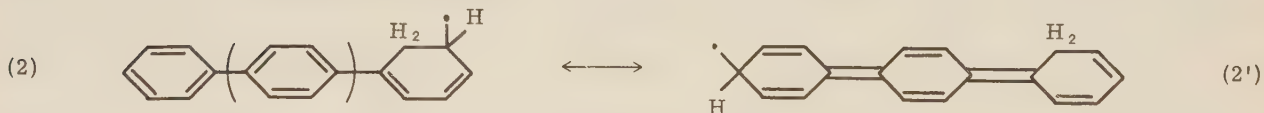
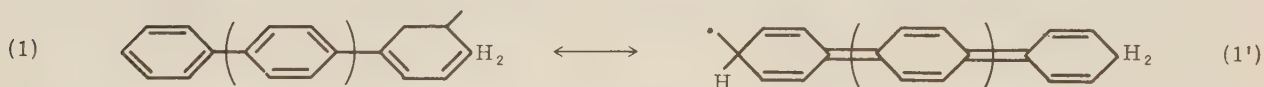
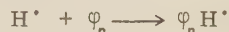
La recombinaison des radicaux $C_{12}H_{11}^\bullet$, $C_{18}H_{15}^\bullet$ formés dans les réactions a) et f) envisagées précédemment conduit à des polyphényles hydrogénés :



Comme nous venons de le dire, le poids moléculaire moyen correspond au pentaphényle.

Nature des chaînes de polyphényles hydrogénés.

WILKINSON et BATES [5] ont envisagé les différentes formules correspondant aux radicaux produits dans les réactions :



Le radical $\varphi_n H^\bullet$ est un mélange des formes mésomères (1), (1'), (2), (2').

Si l'on envisage la forme 3 :



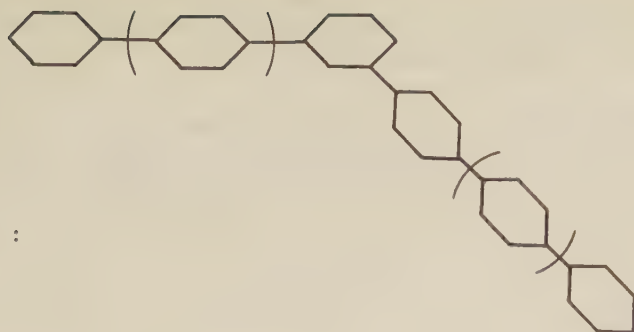
Il n'est pas possible de trouver une autre formule respectant la conjugaison des doubles liaisons.

D'autre part des considérations d'empêchement stérique incitent ces auteurs à penser que les chaînes de polymères sont principalement liées en :

a) méta-méta ; b) méta-para ; c) para-para

a) Méta-méta :



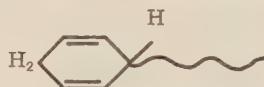
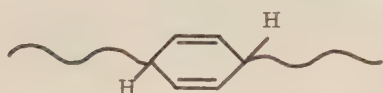


b) Méta-para :

c) Para-para :



Ces chaînes possèdent un ou plusieurs noyaux hydrogénés :



Les liaisons C-H de ces cycles ne sont pas comparables aux liaisons C-H aromatiques, elles ne donnent pas de bandes d'absorption dans l'infrarouge à 3100 cm^{-1} , et correspondent à ce que nous avons appelé (IV-2) le "déficit" en liaisons C-H aromatiques dosées à 3100 cm^{-1} .

Le tableau 45 indique le nombre de liaisons C-H aromatiques disparues au cours de la pyrolyse de 1 mole de biphenyle à 460°C .

Tableau 45
PYROLYSE EN PHASE LIQUIDE A 460°C

Durée	Moles $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (disparues)	Moles C_6H_6 (formées)	Moles $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (formées)	Moles H_2 (formées)	Moles $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (formées)	Par différence moles de polymère en C_{30} (formées)	Liaisons C-H aromatiques en déficit
1 jour	0,3	0,05	0,08	0,0059	0,0025	0,06	0,27
2 jours	0,5	0,1	0,12	0,0084	0,0075	0,10	0,5
3 jours	0,55	0,12	0,12	0,0125	0,0125	0,1	0,72
4 jours	0,6	0,15	0,5	0,0162	0,0162	0,12	0,76

$$[\text{polymère en } \text{C}_{30}] = \left[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) - \frac{1}{2} (\text{C}_6\text{H}_6) - 1,5 (\text{C}_{18}\text{H}_{14}) \right] \times \frac{5}{2}$$

Connaissant le nombre de moles de biphenyle décomposées et le nombre de moles de benzène et de triphényles formées, on peut calculer par différence le nombre de moles de polyphényles ayant un poids moléculaire moyen $370 \pm 10^{(1)}$ correspondant à 30 carbones.

La formation d'un cycle du type cyclohexadienyle correspond du point de vue de notre méthode de dosage dans l'infrarouge à la disparition de 5 ou 6 C-H aromatiques suivant que le cycle est à l'intérieur ou à l'extrémité d'une chaîne. Le nombre de molécules de 5 cycles calculé par différence et le "déficit" du nombre de liaisons C-H aromatiques nous indiquent la quantité de cycles hydrogénés par mole de polymère à 5 noyaux. Celle-ci varie de 0,85 à 1,15, soit en moyenne un cycle hydrogéné par mole de polymère (tétra + penta + hexa).

5 - SCHEMA REACTIONNEL GENERAL APPLICABLE AUX CAS DE LA PYROLYSE EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE VAPEUR.

Le tableau 46 donne un schéma général des réactions applicables au cas de la pyrolyse en phase liquide ainsi qu'à la pyrolyse en phase vapeur.

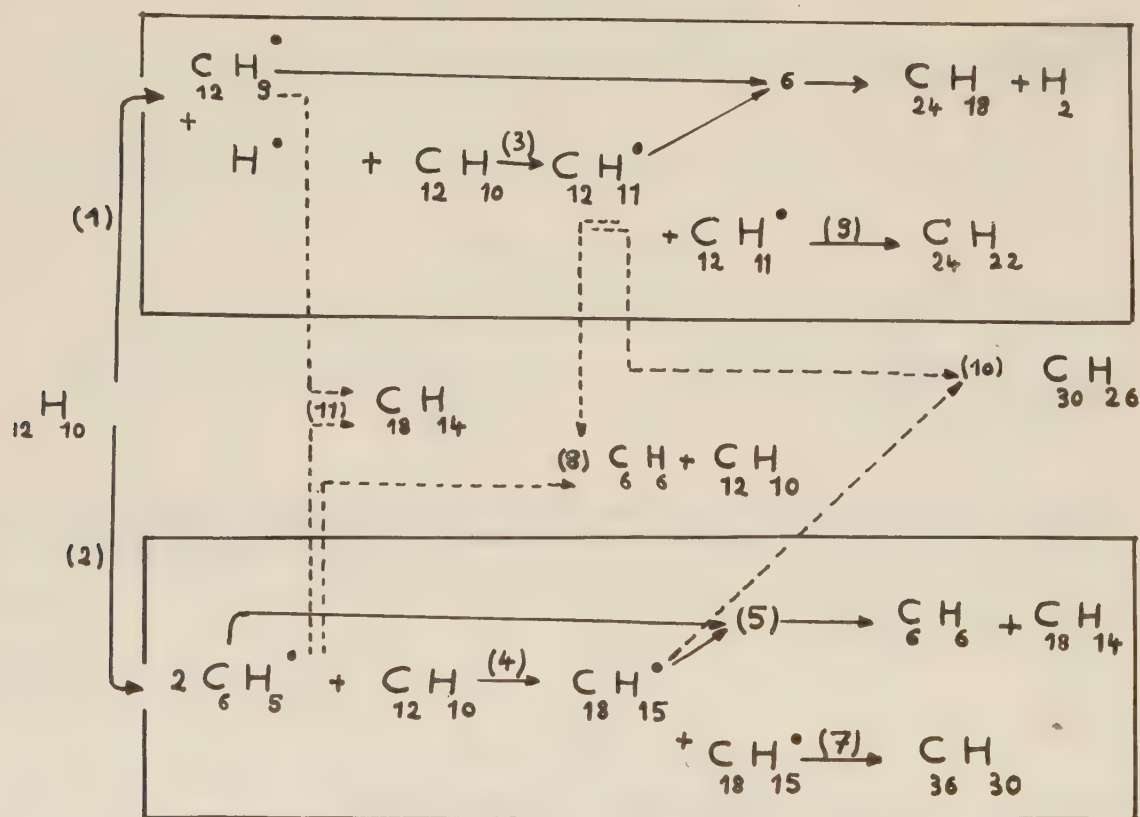


tableau 46

La rupture des liaisons C-H ou de celles réunissant deux noyaux phényles, conduit à deux réactions simultanées (1) et (2).

La réaction (1) produit les radicaux $H^\bullet$ et $C_{12}H_9^\bullet$ réagissant suivant (3), (6), (9). La capture de $H^\bullet$ par une molécule de biphenyle donne naissance au radical $C_{12}H_{11}^\bullet$; nous avons supposé que ce radical pouvait se recombinaison avec un autre radical identique en donnant du tétraphényle hydrogéné, soit se recombinaison avec le radical $C_{12}H_9^\bullet$ produit dans la réaction (1) en donnant du tétraphényle et de l'hydrogène en quantités égales (ce que nous avons constaté expérimentalement IV-2 tableau 33).

(1) Déterminé par ébulliométrie.

La réaction (2) conduit à une deuxième série de réactions. Les radicaux $C_6H_5^\bullet$ produits dans cette réaction pourront réagir avec une molécule de biphényle réaction (4) en donnant $C_{18}H_{15}^\bullet$ (radical semblable par sa nature à $C_{12}H_{11}^\bullet$ envisagé dans la première suite de réactions, $C_{18}H_{15}^\bullet$ aura alors deux possibilités :

- soit de se recombiner avec un autre radical identique
- soit de réagir avec le deuxième radical $C_6H_5^\bullet$ produit dans la réaction (2) en donnant C_6H_6 et $C_{18}H_{14}$ en quantités égales.

Cette division du schéma réactionnel en deux familles provenant des réactions (1) et (2) est évidemment arbitraire ; elle s'applique plus particulièrement au cas de la pyrolyse en phase liquide où il peut exister des "cages" entravant la diffusion des produits réactionnels.

Dans le cas de la pyrolyse en phase vapeur, où les "cages" n'existent pas, on doit envisager en plus, des réactions entre les radicaux des deux familles, donnant lieu ainsi aux réactions (8), (10), (11) qui produisent $C_{30}H_{26}$, $C_{18}H_{14}$, $C_{12}H_{10}$ et C_6H_6 , la réaction (8) explique l'accroissement de la quantité de benzène par rapport à la quantité de triphényles constatée dans le cas de la pyrolyse en phase vapeur.

Expression de la loi de disparition du biphényle.

En partant du schéma réactionnel (tableau 46) nous pouvons écrire une expression tenant compte des constantes de vitesses des diverses réactions ($k_1, k_2 \dots$ à k_{11}).

Supposons un effet de cage total dans le cas de la pyrolyse en phase liquide, nous pouvons négliger k_8, k_{10} et k_{11} .

$$\frac{d [C_{12}H_{10}]}{dt} = (k_1 + k_2) [C_{12}H_{10}] + k_3 [C_{12}H_{10}] [H^\bullet] + k_4 [C_{12}H_{10}] [C_6H_5^\bullet] \quad (1)$$

En considérant un état stationnaire où les quantités de radicaux formées par unité de temps sont égales aux quantités disparues, on a alors :

$$\frac{d [H^\bullet]}{dt} = k_1 [C_{12}H_{10}] - k_3 [H^\bullet] [C_{12}H_{10}] = 0 \text{ d'où } k_3 [H^\bullet] [C_{12}H_{10}] = k_1 [C_{12}H_{10}] \quad (2)$$

$$\frac{d [C_6H_5^\bullet]}{dt} = 2k_2 [C_{12}H_{10}] - k_4 [C_6H_5^\bullet] [C_{12}H_{10}] - k_5 [C_6H_5^\bullet] [C_{18}H_{15}^\bullet] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d [C_{18}H_{15}^\bullet]}{dt} = k_4 [C_6H_5^\bullet] [C_{12}H_{10}] - k_5 [C_6H_5^\bullet] [C_{18}H_{15}^\bullet] - k_7 [C_{18}H_{15}^\bullet]^2 = 0 \quad (4)$$

Le système d'équations (1), (2), (3), (4) ne donne pas de solution simple dans le cas général.

Nous ferons deux suppositions correspondant à des cas limites :

1/ $k_7 \neq 0, k_5 = 0$ (tous les radicaux $C_{18}H_{15}^\bullet$ se recombinent entre eux).

2/ $k_5 \neq 0, k_7 = 0$ (tous les radicaux $C_{18}H_{15}^\bullet$ réagissent avec les radicaux $C_6H_5^\bullet$ pour donner du benzène et des triphényles).

Dans le premier cas :

$$k_5 = 0 \text{ donne } \frac{d [C_6H_5^\bullet]}{dt} = 2k_2 [C_{12}H_{10}] - k_4 [C_6H_5^\bullet] [C_{12}H_{10}] = 0$$

d'où :

$$[C_6H_5^\bullet] = \frac{2k_2}{k_4}$$

et l'équation (1) devient :

$$\frac{d [C_{12}H_{10}]}{dt} = [C_{12}H_{10}] (2k_1 + 3k_2)$$

Dans le second cas : $k_7 = 0$

$$d [C_{18}H_{15}^\bullet] = k_4 [C_6H_5^\bullet] [C_{12}H_{10}] - k_5 [C_6H_5^\bullet] [C_{18}H_{15}^\bullet] = 0$$

d'où :

$$\frac{d [C_{18}H_{15}]}{dt} = \frac{k_4}{k_5} [C_{12}H_{10}]$$

l'équation (1) donne alors :

$$\frac{d [C_{12}H_{10}]}{dt} = [C_{12}H_{10}] (2k_1 + 2k_2)$$

Dans ces deux cas les équations de la vitesse de disparition du biphenyle correspondent à une loi du premier ordre ; la réalité expérimentale correspond à une relation intermédiaire que nous ne pouvons déterminer dans le cas où k_5 et k_7 sont différents de zéro, et la loi de disparition du biphenyle n'admet pas d'ordre simple.

Comparaison de ces conclusions avec nos résultats expérimentaux :

En portant le logarithme de la quantité de biphenyle restant en fonction de la durée de pyrolyse, nous avons obtenu les (fig. 47 et 48).

L'imprécision des dosages par spectrophotométrie infrarouge pour des faibles taux de décomposition, nous a donné des résultats assez dispersés [47] ; néanmoins entre 10 et 20 % de décomposition et au-delà [48] l'alignement des résultats permet d'envisager une loi de disparition du biphenyle proche du premier ordre :

$\text{Log } (a-x) = -kt + \text{Log } a$ où $(a-x) = C_{12}H_{10}$ concentration du biphenyle après pyrolyse, x quantité transformée, et (a) quantité initiale, il vient $k = 1,25 \cdot 10^{-5}$.

En donnant au facteur de fréquence A la valeur 10^{13} on a alors :

$k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$ ce qui donne une énergie d'activation E^* 77 kcal/mole en accord avec les résultats obtenus par DE HALAS [1] dans le cas de la pyrolyse du biphenyle en phase liquide il est vrai pour des taux de décomposition élevés.

L'énergie d'activation de la réaction de disparition du biphenyle au cours de la pyrolyse en phase vapeur (64 ± 2 kcal/mole) se situe en-dessous de la valeur que nous venons de calculer.

Vitesse de formation d'hydrogène moléculaire.

En supposant un effet de cage total pour la deuxième famille de réactions (2), (4), (5) et (7). Les réactions (8), (10) et (11) deviennent négligeables, ce qui permet de calculer la vitesse de formation de l'hydrogène moléculaire dans un cas limite de la pyrolyse en phase liquide.

$$\frac{d [H_2]}{dt} = k_6 [C_{12}H_{11}] [C_{12}H_9]$$

Si l'on suppose que la concentration en $C_{12}H_9$ est stationnaire :

$$\frac{d [C_{12}H_9]}{dt} = k_1 [C_{12}H_{10}] - k_6 [C_{12}H_{11}] [C_{12}H_9] = 0$$

d'où :

$$\frac{d [H_2]}{dt} = k_1 [C_{12}H_{10}]$$

L'expression ainsi calculée indique que la vitesse de formation de H_2 est du premier ordre par rapport au biphenyle. La (fig. 49) montre que la variation de $\log [H_2]$ en fonction de la quantité de biphenyle consommée est sensiblement linéaire. En effet si :

$$\frac{d [H_2]}{dt} = k_1 [C_{12}H_{10}] \text{ et si } \frac{d [C_{12}H_{10}]}{dt} = k [C_{12}H_{10}]$$

(en supposant d'après les (fig. 47 et 48) que la loi de disparition du biphenyle soit du premier ordre), il vient :

$$\frac{d [H_2]}{dt} = \frac{k_1}{k} \frac{d [C_{12}H_{10}]}{dt} \text{ ce qui donne } [H_2] = \frac{k_1}{k} [C_{12}H_{10}] + C^{te}$$

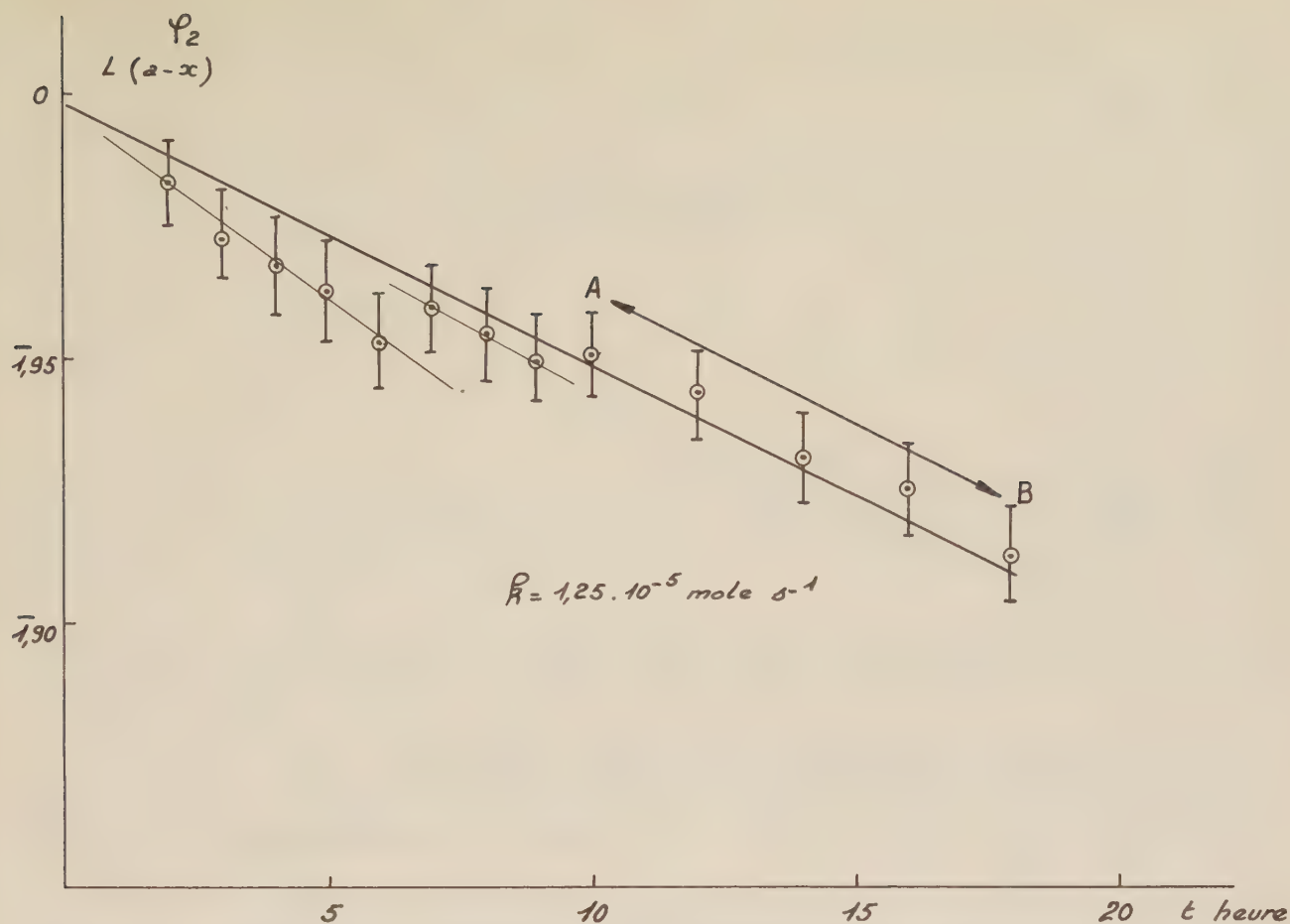


Fig. 47 - Pyrolyse 460°C. Courtes durées (décomposition 0 à 20 %).

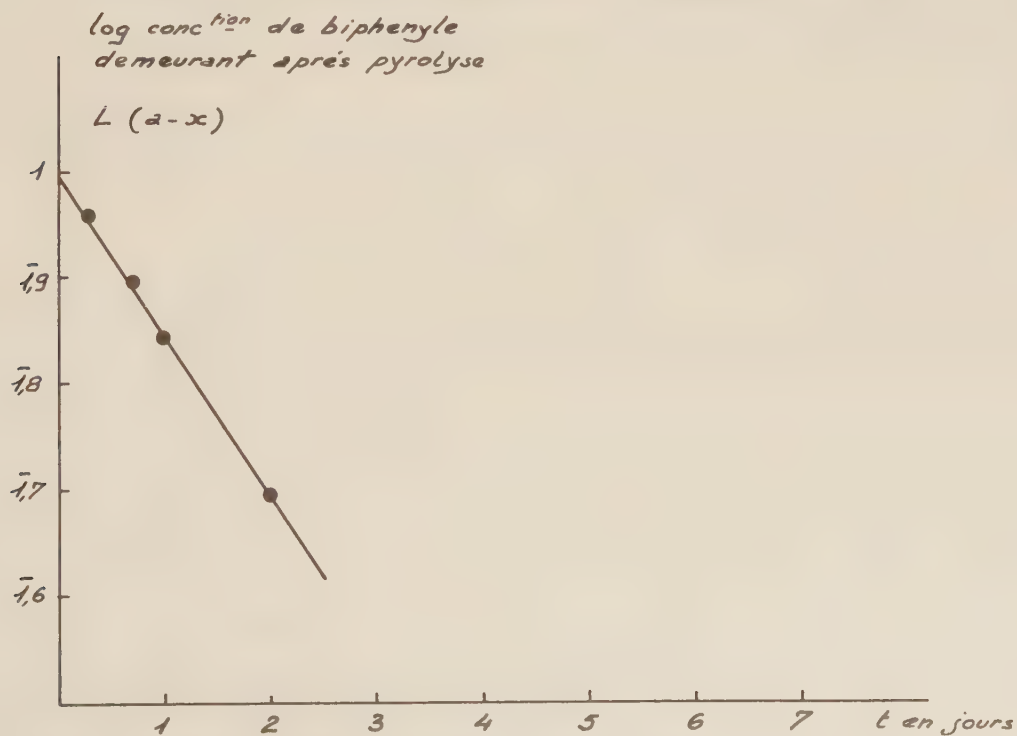


Fig. 48 - Pyrolyse en phase liquide 460°C. Longues durées (décomposition 20 à 50 %).

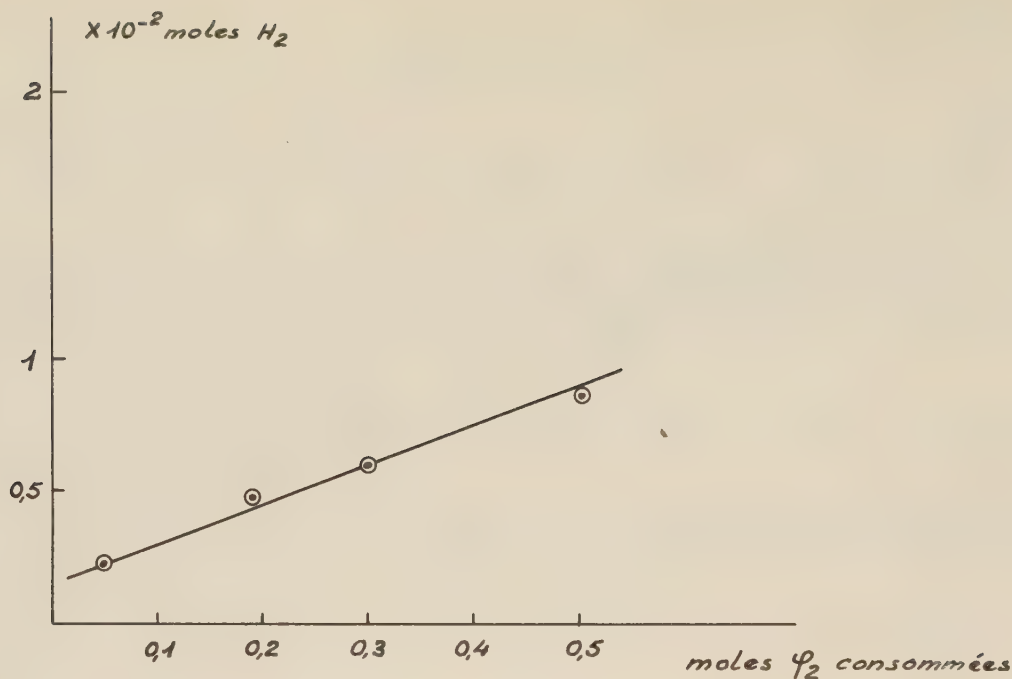


Fig. 49 - Pyrolyse de 1 mole de biphenyle en phase liquide à 460°C.

Cependant dans le cas de la pyrolyse en phase vapeur nos résultats expérimentaux (II) nous ont montré que $\frac{d[H_2]}{dt} = k [C_{12}H_{10}]^{1,7}$.

La vitesse de formation de H_2 est d'ordre de 1,7 par rapport à la concentration de biphenyle, ce qui peut provenir des réactions (8), (10) et (11) qui ne sont pas négligeables dans le cas de la pyrolyse en phase vapeur.

CONCLUSION

L'étude des produits de décomposition du biphenyle à différentes températures nous a fourni les valeurs des énergies d'activation des réactions conduisant aux principaux produits de la pyrolyse (II), et nous a permis de choisir une température (460 °C) où les vitesses des réactions étaient suffisantes pour qu'une analyse complète des produits soit possible par chromatographie de gaz, spectrophotométrie infrarouge et Microsublimation.

Après avoir étudié quelle était la variation de la vitesse de formation des différents produits en fonction de la répartition entre la phase liquide et la phase vapeur du biphenyle contenu dans les ampoules, nous avons effectué nos pyrolyses à 460 °C, soit en phase vapeur à pression voisine de la vapeur saturante, soit en phase liquide.

L'efficacité de nos moyens analytiques ne nous a permis de séparer et d'identifier que 50 % des produits de pyrolyse ; la composition des goudrons non identifiés a été déduite du poids moléculaire moyen et du dosage par spectrophotométrie infrarouge des liaisons C-H aromatiques. Nous avons ainsi conclu à l'existence de tétra, penta et hexa-phényles hydrogénés en quantités équimoléculaires dans le goudron.

Même en disposant de moyens améliorés par rapport aux nôtres, l'analyse de ces goudrons sera rendue difficile par la multiplicité des isomères ; il faut espérer que la chromatographie en phase vapeur, utilisant des colonnes capillaires (colonnes de GOLAY) parviendra à séparer ces polyphényles.

Cependant, ce procédé ne permettra pas de faire de la chromatographie préparative, donc de recueillir des fractions suffisantes des différents corps pour permettre leur identification par les méthodes usuelles.

Nous avons conclu que la plupart des réactions des radicaux produits dans la pyrolyse, avec les molécules de biphenyle non décomposées étaient des réactions telles que :



vis-à-vis de l'action des radicaux, les cycles aromatiques jouent un rôle semblable à celui des substances organiques insaturées.

Pour les hydrocarbures aromatiques, la réaction d'hydrogène atomique ne donne pas de réaction d'arrachement avec formation d'hydrogène moléculaire, comme cela se produit dans le cas de corps aliphatiques. Une réaction telle que :

$RH^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2 + R^{\bullet}$ est peu probable, c'est pourquoi nous avons supposé que la formation d'hydrogène moléculaire provenant de l'enchaînement des réactions : $C_{12}H_{10} \longrightarrow C_{12}H_9^{\bullet} + H^{\bullet}$,

$H^{\bullet} + C_{12}H_{10} \longrightarrow C_{12}H_{11}^{\bullet}$ suivie de $C_{12}H_9^{\bullet} + C_{12}H_{11}^{\bullet} \longrightarrow C_{24}H_{18} + H_2$ cet enchaînement équivalent globalement à $2C_{12}H_{10} \longrightarrow C_{24}H_{18} + H_2$ en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la quantité de para-tétraphényle est sensiblement égale à la quantité d'hydrogène moléculaire formé.

Nous avons vu (IV-3) quelle était l'importance de la pureté des produits utilisés.

La pureté du produit initial est particulièrement influente dans le cas de corps aromatiques, ces corps ayant un effet capteur important vis-à-vis des radicaux formés dans la décomposition.

Nous ne possédions pas de critère de pureté du biphenyle ; l'étude des produits de décompo-

sition (en particulier de l'hydrogène) nous a fourni le moyen de juger de l'efficacité de nos méthodes de purification.

En espérant une amélioration de la précision des méthodes d'analyse, il est probable qu'il faudra accroître l'efficacité des techniques de purification en cumulant les avantages de la chromatographie préparative et de la purification par fusion de zone.

Le procédé de purification par fusion de zone peut être utilisé dans le but de concentrer les produits de pyrolyse permettant ainsi d'effectuer des décompositions à des taux de transformation encore plus faibles.

Nous n'avons pu appliquer cette technique, l'utilisation du procédé de fusion de zone ayant coïncidé avec la fin de notre travail, il est possible qu'une telle concentration des produits de la pyrolyse permette de travailler à des taux de décomposition inférieure à 1 % ou à des températures inférieures à celles que nous avons utilisées, ce qui donne le moyen d'étudier avec plus de précision les mécanismes initiaux des réactions de décomposition.

BIBLIOGRAPHIE PAR ORDRE D'ENTRÉE DANS LE TEXTE

- [1] C. TRILLING rapports déclassés NAASR 1700
C. TRILLING rapports déclassés NAASR 1800
C. TRILLING rapports déclassés NAASR 1850
C. TRILLING rapports déclassés NAASR 2150
C. TRILLING conférence Genève 15/P/241.
- [2] D.R. DE HALAS rapports déclassés HW 56769
D.R. DE HALAS rapports déclassés HW 57400
D.R. DE HALAS rapports déclassés HW 54994
D.R. DE HALAS rapports déclassés HW 53717
D.R. DE HALAS rapports déclassés HW 53718
D.R. DE HALAS conférence Genève 1958 15/P/611.
- [3] R.O. BOLT, J.G. GAROLL - rapport déclassé AECD - 3711 (1935).
- [4] T.H. BATES, W.G. BURNS, R. MORRIS, R.W. WILKINSON, T.F. WILLIAMS. -
Rapport AERE C/R 2185
Rapport AERE C/R 2121.
- [5] R.W. WILKINSON, T.H. BATES - rapport AERE M 412.
- [6] J. MADISON - Ind. Eng. Chem. 1958 - 50 237-50.
- [7] M. SZWARC - J. Am. Chem. Soc. 1955 - 77 1949.
- [8] M. SZWARC - J. Chem. Phys. 1955 - 23 204.
- [9] A.N. PRAVEDNIKOV, S.S. MEDVEDEV, DOKL, AKAD, NAUK - 1960 - 127 613.
- [10] I. CHKHEIDZE, YU.N. MOLIN, N.YA. BUBEN, DOKL, AKAD, NAUK - 1960 - 130 n° 6 p.1291.
- [11] J.P. MANION, M. BURTON - J. Phys. Chem. 1952 - 56 560.
- [12] W.N. PATRICK, M. BURTON - J. Am. Chem. Soc. 1958 - 80 4742.
- [13] D.F. DETAR et R.A. LONG - J. Am. Chem. Soc. 1958 - 80 4742.
- [14] G.V. ODA BASHYAN, A.D. PETROV, DOKL, AKAD, NAUK - 1960 - 130 n° 1 à 6.
- [15] HERINGTON - Endeavour G.B. 1960 - 19, 76, 192-6. C.R. Acad. Sc 1960, 251, 15, 1509.
- [16] P. SUE, J. PAULY, A. NOUAILLE - Communication du C.N.R.S. Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaire Collège de France. Appareil de fusion de zone. Anal. Chem. U.S.A. 1959 - 31 964.
- [17] W.G. BERL - Physical methods in Chemical Analysis. Academic Press New-York 1951.
- [18] C.A. CESELLI, M. CAMIA - Chim. Indus. Ita. 1960 - 42 721.
- [19] G.B. SUTHERLAND - Infra red and Raman Spectra. Methuen éditeur London (1935).

- [20] A.D. CROSS - Imperial College of Sciences and Technology. Introduction to practical Infra red Spectroscopie Butterworths 1960 (London).
- [21] M. SZWARC, J. AM. CHEM, SOC - 1954, 76, 3439.
- [22] M. SZWARC - Nature G.B. 1952 - 170 312.
- [23] Anonyme. Acta. Chem. Scand. 1957. 11 640 - 9.
- [24] C.A. BARSON, J.C. BEVINGTON - Trans. Far. Soc. 1959 - 55 1266.
- [25] L. GOLDBERGER - Bull. Soc. Chim. (F) 1960 6 1067.
- [26] H. ADKINS. R. BILLICA - J. Am. Chem. Soc. 1948, 70 695 - 8.
- [27] C.R. KINNEY E. DELBEL - Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 548 - 56.
- [28] S. FLUGGE - Hand Buch der Physik Band XXVI 456. c.f. R. A Friedel, G. Pelitz, J Opt. Soc. Amer 43 1051 - 2.
- [29] J.H. FUTRELL - J. Phy. Chem. U.S.A. 1961, 65 565.
- [30] W.E. BACHMAN - J. Am. Chem. Soc. 1927, 49 2091.
- [31] R.T. KEEN - Atomic International Lettre à la Société Progil 18.12.1958.
- [32] R.E. DEAN, D. Mc NEIL - J. Chem. Soc. 1960, 66 1687.
- [33] J.G. BURR, J.M. Scarborough - Rapport déclassé Naasr 4961.
- [34] J.G. BURR, J.D. STRONG - Rapport déclassé Naasr 4962.
- [35] J.G. BURR, J.M. SCARBOROUGH, R.H. SHUDDE - Rapport déclassé Naasr 4960.
- [36] M. SZWARC - Nature G.B. 1948, 890 - 1.
- [37] M. LADACKI et M. SZWARC - Pro. Roy. 1953 A 219 341.
- [38] E. THEAL STEWART - J. Chem. Soc. 1958, 80 4016 - 20.
- [39] L.O. BROCKWAY - J. Am. Chem. Soc. 1944, 66 1 974.
- [40] A.E. GILLAM, D.A. HEY - J. Chem. Soc. 1939, 61 1170.
- [41] L. PAULING, J. SHERMAN - J. Chem. Phys. 1933, 1, 606.
- [42] Catalogue Sadtler Standard Spectra.
- [43] W.M. HUTCHINSON, H.R. ANDERSON, P.W. SOLOMON - Rapport déclassé I.D.O. 16 706 . AEC Philips Petroleum Company.
- [44] J.G. BURR, J.D. STRONG, R.I. AKAWIE, R.A. MEYER - Nuclear Sciences and Engineering 1061, 11 n° 2 218.
- [45] P.V. PHUNG, M. BURTON - J. Am. Chem. Soc. 1954, 76 2626.
- [46] J.G. BURR, J.D. STRONG - Abstr. 137 th Meeting Am. Chem. Soc. April 1959 p. 43 R.
- [47] M. BURTON, W.N. PATRICK - J. Phys. Chem. 1959, 59 380.
- [48] C. WALLING - "Free Radicals in solution". Willey. New-York 1957 p. 474.
- [49] W. CRAMER, M. BURTON - Abstr. 8 th Meeting Radiation Research Soc. in Radiation. Research 1960, 12 429.
- [50] T.L. COTTRELL - The strengths of the chemical bands. Butterworths (London).
- [51] B. et A. PULLMAN - Les théories électroniques de la Chimie Organique - Masson - Paris.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE I.	
Méthodes expérimentales.....	11
CHAPITRE II.	
Etude de la différence entre la réaction en phase vapeur et la réaction en phase liquide.	29
CHAPITRE III	33
CHAPITRE IV.	
Décomposition en phase vapeur à 460 °C.....	37
CHAPITRE V.	
Décompositions de longues durées en phase principalement liquide à 460 °C.....	51
CONCLUSION.....	65
BIBLIOGRAPHIE.....	67

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"PURIFICATION PAR LA TECHNIQUE DE LA ZONE FONDUE".

Vu et approuvé :
Paris, le 17 juin 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN - GAP
Dépôt légal n° 159 - 1964

